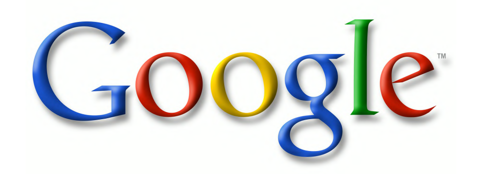
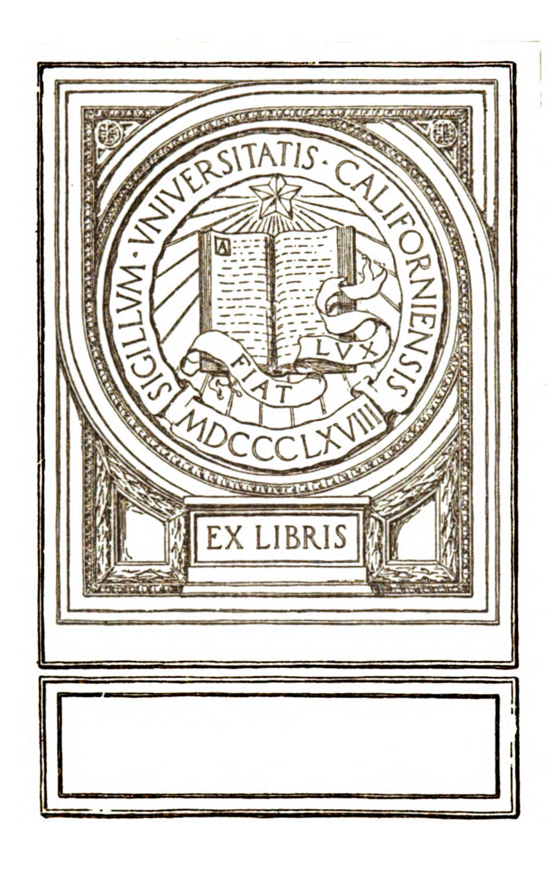



UC-NRLF
B 3 088 015


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

XXII. Band. Heft 1.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen





1922

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstrafse 16



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

R. Ed. Liesegaug, Prüfung von Silberhaloid-Emulsionen.

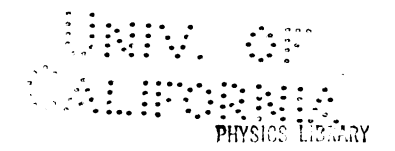
Joh. Pinnow, Über Altern und Verderben von Sulfit-Hydrochinonlösungen.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XXII



Leipzig, 1924
Verlag von Johann Ambrosius Barth



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des XXII. Bandes.

(Juni 1922 bis Januar 1924.)

Originalarbeiten.

Namen- und Sachregister.

(Über Bücherbesprechungen sehe man den vorstehenden Abschnitt.)

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXII. Band. 1922. Heft 1.

Beitrag zur Aufstellung des Systems internationaler Wellenlängennormalen.

Von

Friedrich Müller.

1. Einleitung.

Die folgenden Zahlen sind ein Beitrag zu der im hiesigen Institut seit längerer Zeit mitbearbeiteten umfassenden Aufgabe der Messung eines Systems von Wellenlängennormalen, das bis in die dritte Dezimale hinter dem Komma als zuverlässig gelten kann. Während es anfangs, als der Plan zu solchen Messungen gefaßt wurde, schien, als ob die Aufgabe verhältnismäßig schnell und leicht zu lösen sei und während das ursprüngliche Wellenlängenkomitee der „International Union for Cooperation in Solar Research" zweifellos von solchen Voraussetzungen ausgegangen ist, zeigte es sich bald, daß die Dinge nicht unähnlich liegen wie etwa bei der Steigerung der Präzision der Bestimmung der Sternörter, daß nämlich mit fortschreitender Genauigkeit von Dezimale zu Dezimale sich auch die Zahl der störenden Einflüsse außerordentlich vermehrt. Eine Reihe von Fehlerquellen wurde gefunden, die die zweite Dezimale beeinflußten, und nach wiederholten Anläufen zur Schaffung eines Normalensystems erwies es sich schließlich, daß jedenfalls gewisse Gruppen von Eisenlinien nur dann mit völliger Bestimmtheit in der dritten Dezimale reproduzierbar sind, wenn man ganz besondere Bedingungen hinsichtlich der Beschaffenheit des als Lichtquelle dienenden elektrischen Bogens innehält. Man weiß, daß es besonders der Poleffekt ist, der in verschiedenen Spektralbereichen eine Verschiebung der Linien nach Rot bzw. Violett hervorruft. Eine von einigen amerikanischen Astronomen und Physikern (1) (2) (3) (4) vorgenommene Klassifizierung und Gruppierung der Linien hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit wurde auch in vorliegender Arbeit benutzt. Nun haben St. John und Babcock (5) angegeben, daß die genannten störenden Effekte vollkommen wegfallen, wenn man eine mittlere, nur $1^1/_4$ mm breite, horizontale Zone eines vertikal ge-

stellten, 12 mm langen Pfundbogens als Lichtquelle benutzt und die Stromstärke unter 5 Ampere hält. Bekanntlich ist es bisher nicht geglückt, an die Stelle des Eisenbogens eine andere gleich bequeme und zuverlässige Lichtquelle zur Normalenbestimmung zu setzen, so daß man vorläufig dabei bleiben muß, durch wiederholtes Ausmessen der Eisenlinien mittels Interferometer und Gitter eine allmähliche Ausmerzung ungeeigneter Linien und Mittelbildung über eine große Anzahl im einzelnen geprüfter Linien herbeizuführen und so allmählich ein System zu schaffen, das immer mehr homogenisiert und stetig wird, wie dies schon Hartmann (6) ausgeführt hat.

Offenbar hat die gleiche Meinung auch in den Kreisen des Ausschusses geherrscht, der sich anscheinend als Ersatz des Wellenlängenkomitees der „Solar Union" im Juli 1919 in Brüssel als „Committee on Stanards of Wave-Length" des „International Research Council" gebildet hat. Neben einer unwesentlichen Änderung der Bezeichnungsweise für die Wellenlängeneinheit (statt IA ist zu setzen IS, statt RA ist zu setzen RS) ist von diesem aus den Herren Henry Crew, H. D. Babcock, Keivin Burns, W. W. Campbell und C. E. St. John zusammengesetzten Ausschuß der Plan aufgestellt worden, auf Grund der Erfahrungen der letzten Jahre in dem bereits geschilderten Sinne eine allmähliche Verbesserung des Wellenlängensystems herbeizuführen. Insbesondere wurde in Brüssel auch noch auf zwei andere, besonders störende Mängel des Systems der Normalen hingewiesen, nämlich auf die Lücke im Grüngelb und das Fehlen der Normalen im Ultraviolett. Daß an jenen Beschlüssen (7) die Astronomen und Physiker Deutschlands aus politischen Gründen nicht mitwirken konnten, ist zwar sehr bedauerlich, kann uns jedoch von der Weiterarbeit nicht zurückhalten. Insbesondere liegt es im Plane der Leitung des Bonner physikalischen Instituts, das bekanntlich über ausgezeichnete spektroskopische Hilfsmittel verfügt, an der Schaffung des Systems internationaler Normalen nach wie vor tätigen Anteil zu nehmen.

Es ist wiederholt zum Ausdruck gekommen, daß bei der Gewichtsbestimmung zur Mittelung von Normalen vor allem die Qualität Berücksichtigung finden soll, und daß daher leicht Bedenken obwalten werden, ob Messungen von Beobachtern, die bisher auf diesem Gebiete noch nicht hervorgetreten sind, das gleiche Vertrauen verdienen, wie die Messungen der Beobachter, die schon seit längerer Zeit an der Schaffung von Normalen mitgewirkt haben. Demgegenüber darf ich hervorheben, daß ich nichts unterlassen habe,

um sowohl für mich allein durch systematisches Einarbeiten auf Messungen dieser Art und schärfste Kritik an jedem Einzelwert der Messungen, wie auch in beständigem Zusammenarbeiten mit den Herren Kayser und Konen, den Messungen einen solchen Grad von technischer Vollkommenheit zu sichern, der langer Einübung und Erfahrung entspricht, so daß meine Ergebnisse mit den in andern Instituten hergestellten und veröffentlichten Messungen dieser Art durchaus in dieselbe Linie zu stellen sein dürften.

Da es immerhin möglich ist, daß die seit Kriegsbeginn 1914 im Auslande erschienene einschlägige Literatur uns nicht vollzählig zugängig geworden ist, und andererseits auch deutsche Arbeiten, Normalenmessungen betreffend, im Ausland möglicherweise nicht genügend bekannt geworden sein dürften, füge ich die mir zugänglich gewesenen neueren Arbeiten im Wege der Aufzählung an:

1. Ch. E. S. John and Harald D. Babcock: „A study of the pole effect in the iron arc." Astroph. Journal **42**, 231. 1915.

2. Burns: Interference measurements of wavelengths in the iron spectrum (2851—3701). Bull. of the Bureau of Stand. **12**. 179. 1915.

3. K. Burns, W. F. Meggers and P. Merrill: Interference measurements of wavelengths in the iron spectrum (3233—6750 A). Bull. of the Bureau of Stand. **13**. 245. 1916.

4. J. Hartmann: Tabellen für das Rowlandsche und für das Internat. Wellenlängensystem. Astron. Mitteilungen der Sternw. zu Göttingen 1916.

5. J. Lang: Veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens. Zeitschrift für wissenschaftl. Photogr. **15**. 223 u. 229. 1916.

6. Ch. E. St. John and Harald D. Babcock: The Elimination of poleeffect from the source for secondary standards of wavelengths. Astroph. Journal **46**. 138. 1917.

7. H. Pickhan: Untersuchung des Systems der Eisennormalen in den Bereichen A 2936—A 4404—4778. Dissert. Münster 1918.

8. Measurements on the index of Refraction of air by W. F. Meggers and C. G. Peters. Astroph. Journal **50**. 56. Juli 1919.

9. Report of the Committee on standards of Wave-Lengths Proceedings of the National academy of Sciences. **6**. 367. Juni 1920.

2. Versuchsanordnung.

Zur Anfertigung der Spektrogramme diente ein erstklassiges Rowlandsches Konkavgitter in Abneyscher Aufstellung, mit dem



seit einer Reihe von Jahren Wellenlängenmessungen ausgeführt worden sind. Die bereits in früheren Arbeiten bekanntgegebenen Dimensionen dieses Gitters füge ich der Übersichtlichkeit halber hier noch einmal an: es enthält 20000 Furchen pro inch (1 inch = 2,54 cm) und hat einen Krümmungsradius von 6,40 m. Seine Dispersion ist derart, daß in II. Ordnung eine Wellenlängendifferenz von 1 IS 1 mm ausmacht. Die Länge der Kassette beträgt 50 cm.

Bei der Versuchsanordnung wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, die Erfahrungen von St. John und Babcock bezüglich Ausscheidung des Poleffekts zu verwerten. Als Lichtquelle diente ein Pfundscher Kohlebogen, der mit 150 Volt Spannung und einer Stromstärke von $4^1/_2$—5 Ampere betrieben wurde, negativer Kohlepol oben, Bogenlänge 12—15 mm. Der Lichtbogen wird zunächst durch einen Flußspatquarzachromaten, der für kurze Wellen sowohl als auch für Grün korrigiert ist (Konstruktion der Firma Zeiß), in natürlicher Größe auf einer Blende abgebildet (Durchmesser des Achromaten 3 cm, Brennweite 16 cm). Die Blende besitzt einen regulierbaren Spalt, der mit einer Öffnung von $1^1/_4$ mm horizontal, also in einem rechten Winkel zur Achse des Lichtbogens eingestellt wurde.

Dieser Spalt seinerseits wird durch eine zweite Linse auf dem Spalt des Spektrographen mit etwa dreifacher Vergrößerung abgebildet. Da für die Aussonderung der zur Abbildung gelangenden Strahlen der Korrekturzustand dieser zweiten Linse keine wesentliche Bedeutung hat, da nur Strahlen aus der mittleren $1^1/_4$ mm-Zone des Bogens benutzt und alle übrigen abgeblendet wurden, verwandte ich als zweite Linse eine einfache Quarzlinse, Brennweite 14 cm, Durchmesser 6 cm.

Die Eisenelektrode bestand aus einem 7,5—8 mm dicken Stab gewöhnlichen Schmiedeeisens.

Die von Fabry und Buisson gemessenen Siliziumnormalen 2506 und 2528 erhielt ich in gut meßbarer Stärke als Verunreinigung im Eisen. Die im Eisenbogen sehr schwache Siliziumlinie 2435 wurde mittels eines geringen Zusatzes von Ferrosilizium, das ich als Füllung in eine 1 mm-Bohrung der Eisenelektrode hineinstampfte, erhalten. Im anderen Falle hätte die Belichtungszeit dieser einen Linie wegen sehr ausgedehnt werden müssen und die meisten Eisenlinien wären überexponiert worden.

Nicht so leicht ergaben sich die Nickelnormalen 5857 und 5892, die erst dann auf den Platten erschienen, wenn ich der mit Nickelfeilspänen ausgefüllten Elektrodenbohrung einen Durchmesser von

4—4,5 mm gab. Die so hergestellte Eisennickelelektrode ergab einen sehr ruhig und stetig brennenden Lichtbogen. Einen besonderen Grad von Unschärfe habe ich an den Nickellinien nicht festgestellt. Auch aus anderen Untersuchungen über den Nickelbogen, insbesondere auch aus den Versuchen von Pickhan (8) über die Spektren von Nickellegierungen ist bekannt, daß es relativ sehr erheblicher Mengen von Nickel bedarf, um Nickellinien in ausreichender Stärke zugleich mit den Eisenlinien zu erhalten. So fand z. B. Pickhan, daß in den Wellenlängenbereichen 2936—3240 und 4301—4878 Nickellinien bei gleicher Belichtungszeit erst bei einem Prozentgehalt von 4,49 mit den Eisenlinien auftraten, und zwar erschienen im Blaugrün auch nur diejenigen Nickellinien, die in Kaysers Haupttabelle der Linienspektra mit der Intensität 8 und darüber bezeichnet waren.

3. Aufnahmen.

Für die Auswahl der Normalen zweiter Ordnung war in erster Linie die Schärfe der von ihnen erzeugten Interferenzen maßgebend, sowie ihre günstige Lage zu Nachbarlinien. Für die Bestimmung tertiärer Normalen mittels der Konkavgitter kommt insbesondere die Intensität insofern in Betracht, als die Differenzen der zulässigen Expositionszeiten für die verschiedenen zu vergleichenden Linien nicht über eine gewisse Grenze hinausgehen dürfen, ohne den Grad der Genauigkeit in der Ausmessung erheblich zu beeinträchtigen. Auf den Zusammenhang zwischen Linienbreite und Intensität ist schon von verschiedenen Seiten hingewiesen worden. So hat z. B. Pickhan (9) einen im allgemeinen linearen Zusammenhang zwischen Intensität und Expositionszeit einerseits und Linienbreite andererseits feststellen können. Will man daher die volle Genauigkeit erreichen, so kommt es darauf an, die Expositionszeit für die zu messenden Linien passend zu wählen. Im allgemeinen empfiehlt sich möglichst kurze Belichtungszeit. Hierzu kommt noch, daß bei längeren Expositionen kleinere Schwankungen im Bogen unvermeidlich sind, was zur Folge hat, daß die zu messenden Linien die Superposition verschiedener Emissionszustände des Bogens darstellen, beispielsweise einer Selbstumkehrung und einer auch nicht umgekehrten Linie, was die Ausprägung des Maximums der Intensität ungünstig beeinflußt. Günstig in diesem Sinne wirkt nun auch die Beschränkung der Benutzung einer mittleren Bogenregion auf ein schmales Stück. Dadurch wird eine gewisse Homogenität

der leuchtenden Dampfschicht gewährleistet, infolgedessen die Anzahl der Umkehrungen verringert und die Schärfe der Linien vergrößert.

Belichtungszeiten: 5—8 Minuten für Ultraviolett in 3. und 4. Ordnung, 30—60 Minuten für Grüngelb in 2. Ordnung, 90 Minuten für Rot in 1. Ordnung.

Absorbierende Lichtfilter: unterhalb 3200 gewöhnliches Glas, bis 4200 Kaliumchromatlösung, bis 4800 Kaliumbichromatlösung.

Platten von Schleußner, Methol-Hydrochinonentwickler.

4. Messungen und Tabellen.

Die Platten wurden mit den bekannten Hilfsmitteln des Bonner Instituts in der üblichen Weise ausgemessen. Eine $12-12\frac{1}{2}$ fache Vergrößerung des Mikroskops der Teilmaschine erwies sich am günstigsten. Auf jede Linie wurde viermal eingestellt, je zweimal mit gewechselter Meßrichtung. Da es sich darum handelte, Normalen im ultravioletten Teil des Spektrums unterhalb 3000 zu bestimmen, sowie eine Nachprüfung der Normalen 2. Ordnung der Gruppe D im grüngelben Teil des Spektrums durchzuführen, war der Weg durch die Koinzidenzmethode vorgezeichnet. Da ich ferner zu Anschlußnormalen nur zuverlässige Normalen 2. Ordnung wählen durfte, habe ich in dem Bereich 3370—6065 nur solche internationalen Normalen benutzt, die den von Gale und Adams bestimmten Gruppen A und B angehören. Unterhalb 3370 benutzte ich die von Burns angegebenen Interferometerwerte. Die einzelnen Linien wurden durch Interpolation zwischen den Normalen bestimmt, auf ihre Ordnung umgerechnet und mit Hilfe der von Meggers und Peters im Astroph. Journal 50. 56 gemachten Angaben auf 760 mm Barometerdruck und 15^0 Temperatur reduziert.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

1. Große Buchstaben A B C D = Gruppeneinteilung von Gale und Adams.
2. Kleine Buchstaben a b c d = Gruppeneinteilung von St. John und Babcock.
3. R = breite Umkehrung.
4. r = enge Umkehrung.
5. u = unscharf.
6. br = breit.
7. G = Meßergebnis auch aus Geistern ermittelt.

Das Verfahren, auch die beiderseits einer Linie liegenden Geister zur Bestimmung des Mittelwertes mit zu benutzen, erwies sich oft von großem Vorteil bei starken oder breit umgekehrten Linien. Ihre Intensität betrug etwa ein Drittel der Intensität der Linie. Daher war die Einstellung auf sie genauer als auf die Mitte der breiten, starken Linien. Langwellige Geister erschienen im allgemeinen etwas stärker als diejenigen nach der kurzwelligen Seite.

Den wahrscheinlichen Fehler habe ich in Spalte 9 nur dann angeführt, wenn er größer war als 0,0005·IS. Meistens handelte es sich dabei um starke, breite, umgekehrte oder sehr schwache Linien.

Der Übersichtlichkeit halber sind in der Spalte „Bemerkungen" die bisherigen internationalen Normalen mit IN bezeichnet und die Fabry Buissonschen Normalen unterhalb 3030 mit angeführt.

Tabelle 1.

Benutzte Normalen			Gemessene Linie			Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Bemerkung
λ	Ordng.	Gruppe	2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung					
3011,487	3.	a					3			
				3016,1911			4	0,7		
			4525,1534				3			
				3017,6336			7		,634	
				3018,9907			6	0,7	,989	
			4528,6241			C	8			
				3020,4949			6 R			[1]
				3020,6443			10 R			[1] IN
			4531,1550			B	5		,154	,155
				3021,0776			8 R	0,6		[1]
				3024,0385			8			
				3025,8486			8 r			
				3026,4691			7			
				3030,1560			5		,156	
				3031,2201			5			
				3031,6435			6			IN
			4547,8536				2		,853	,853
				3037,3951			8 r	0,7		
3040,435							4			
3040,435	3.	a					6			
				3040,4345			2		,435	G
				3041,6480			3			
				3041,7503			6			
				3042,0295			4			
				3042,6757			5			
				3045,0874			4		0,86	
				3047,6141			8 R	0,7		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Benutzte Normalen λ	Ordng.	Gruppe	Gemessene Linie 2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung	Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Bemerkung
				3050,8225			4			Ni
				3053,0698			1—2	1		
				3055,2689			4		,268	
				3057,4545			10	0,8		
				3059,0924			8 R	0,8		IN
			4592,6570				2		,656	,658
				3067,1239			2			
				3067,2566			8			
				3068,1798			3		,180	IN
			4602,9458			a	3	1	,946	,947
			4611,2854			d	2			
				3075,7254			2		,726	G
3075,726	3.	a					8			
3075,726	3.	a					8			
				3083,7469			6		,747	
				3091,5826			6		,582	IN
			4647,4399			a	2	0,6	,439	,439
				3099,9025			5			[2])
				3099,9755			6			[2])
				3100,3124			8			[2])
				3100,6738			8			[2])
			4654,5032			a	2			
			4654,6322			d	2			
					2332,8093		2			
			4667,4631			a	2		,461	
			4668,1443			d	2		,152	
					2338,0150		1	1,3		
				3119,5058			2			
					2343,5038		2			
3125,665	3.	a					5			
3125,665	3.	a					6			
				3134,1146			5		,115	[3]) IN
			4707,2826			d	2		,289	,288
					2359,1106		3			
				3151,3535			3		,349	[4])
					2364,833		3			
				3157,0437			3		,043	
				3157,8768		e	3 br			
					2368,6009		1			
				3160,6665		e	4		,660	
					2373,6276		3			Fabry-Buiss.
					2373,7414		3			,737
					2379,2777		2			
					2380,7626		3			
3175,450	3.	a					3			
3175,450	3.	a					3			
				3178,0154			3	0,8		
					2384,3897		1			
				3180,2291			6		,229	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Benutzte Normalen			Gemessene Linie			Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Bemerkung
λ	Ordng.	Gruppe	2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung					
				3180,7611			2			
				3184,9005			5		,900	
				3191,6637			5		,664	
				3192,8046			4			
				3193,2283			7			
				3193,3031			2	0,7		
					2399,2425		3			
				3199,5271			4 br	0,3	,527	
				3200,4762			6		,478	
				3205,4015			4		,4015	
					2404,4305		1	1,2		
					2404,8848		2 r			
							3			
				3215,9413			5			
				3217,3787			4			Fabry-Buiss.
					2413,3086		3			,310
				3222,0717			8 r		,072	
3225,792	3.	a					10			
3225,792	3.	a					10			
				3228,0900			1			Mn
				3230,9695			6		,972	
				3233,0550			4		,056	
				3233,9713			5			
				3234,6148			5			
				3236,2260			6		,227	
				3239,4390			7		,440	IN
			4859,7522			C	2		,756	,758
				3244,1907		e	7		,189	
				3246,9745			4			Fabry-Buiss.
					2435,1554		3			,159 Si
				3247,5540			8		,554	Cu
			4872,1479			d	3		,154	
				3248,2073			4			IN
			4878,2199			C	1—2	0,7	,227	,225
					2439,7457		3			
					2440,1135		2			
				3254,3654			6		,366	
				3255,8978			1			
				3257,5971			4	0,6	,598	
					2442,5750		3			
			4890,7652			C	4		,771	
			4891,5030			C	8	0,7		
					2447,7112		3			
				3264,5197			2			
				3265,0504			4			
				3265,6214			8		,622	IN
			4903,3183			d	1—2	0,7	,326	,325
3271,005	3.	a					6			
3271,005	3.	a					6			
					2457,5972		2			IN

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Benutzte Normalen λ	Ordng.	Gruppe	Gemessene Linie 2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung	Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Bemerkung
			4919,0020			d	4	0,7	,009	IN ,007
				3280,2636			2	1	,264	
			4920,5129				8	1,3		
					2462,6495		1 r			
				3284,5910			2			
				3286,7600			8		,760	
					2472,3482		2			
				3290,9937			3		,992	
					2473,1628		1	0,7		
				3298,1368			2		,136	
			4957,6030			d	8			
				3305,9773			6	0,7	,977	
3323,741	3.	a					6			
3323,741	3.	a					6			
			5006,1276			d	3			
					2496,5373		4			
				3328,8706			4		,870	
				3337,6701			3		,670	
					2501,1373		3 R			Fabry-Buiss.
					2506,9027		6			,904 Si
					2510,8395		4 r	1		
				3347,9308			3		,930	
				3354,8235			6 br			
				3355,2329			3	0,7		IN
			5049,8281			a	1	1	,827	,827
				3369,5572			8			Ni
3370,788	3.	a					7			
3370,788	3.	a								
					2528,5137		2			Fabry-Buiss.
					2529,1399		2 r	0,7		,516 Si
					2529,3132		2	0,7		
					2529,8405		2			
				3379,0245			2		,024	
				3380,1173			3		,115	
					2535,6130		2 r			
				3380,5761			2			
				3383,9836			3			Ni
					2540,9780		2 r			
				3391,0492			2			
					2543,9247		3			
				3392,3107			4			
				3392,6578			6		,658	
				3392,9911			6	0,7		
				3394,5967			1	0,9		Ni
				3396,9805			2		,981	
3399,337	3.	a					7			
3399,337	3.	a					7			
				3401,5227			3		,523	
				3402,2619			3		,261	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Benutzte Normalen λ	Ordng.	Gruppe	Gemessene Linie 2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung	Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Bemerkung
				3406,8067			3			
				3407,4618		d	10	0,7	,464	G
				3413,1377			8		,136	
				3414,7704			6			Ni
				3415,5360			4		,537	Fabry-Buiss.
					2562,5393		5			,541
				3417,8457			5		,844	
					2563,4787		2			
				3418,5135			5		,512	
					2566,9215		1	0,7		
				3423,7103			2			
				3424,2906			5		,289	
				3425,0191			1			
				3426,3891			3			
				3426,6370		d	3			
				3427,1224			8		,122	
				3428,1983			5			
				3433,5688			2			Ni
					2577,9422		1 r	0,7		
				3440,9920			2			
				3442,3656			2			
					2582,5916		1			IN
			5167,495			A	9		,495	,492
3445,154	3.	a					6			
3445,154	3.	a					6			
					2584,5394		4			
				3446,2633			4 r			Ni
				3447,2833			2	0,7	,282	
					2585,8826		2			
				3450,3340			4		,332	Fabry-Buiss.
					2588,0017		1-2 u			,016
				3451,920			5			
				3452,2837			5			
				3452,8924			1			Ni
				3458,3057			4 br		,306	
				3458,4663			6			Ni
				3459,9175			2	1	,916	IN
			5192,3555			d	4		,362	,363
				3461,6600			6			Ni
					2598,374		4 br			
				3465,8670			2	0,7		G
					2599,5673		4			
				3468,8487			2			
				3471,2674			2			
				3471,3450			3			
				3472,5480			2			Ni
				3475,4575			10 R	1,3		
				3475,6542			2	0,7		
					2606,8290		3			
					2607,0972		6 br			
				3476,7078			8 R	0,7	,707	
3485,345	3.	a					3			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Benutzte Normalen λ	Ordng.	Gruppe	Gemessene Linie 2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung	Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometer-messung von Burns	Bemerkung
3485,345	3.	a					3			
				3489,6728			3		,673	IN
			5232,9513			D	5		,957	,957
					2617,6189		3			
				3490,5782			10 R			
				3492,9632			3			Ni
				3495,2926			2		,392	
					2621,6706		4			
				3497,1091			3		,111	
				3497,8448			10		,847	Fabry-Buiss.
					2628,2959		5			,296
				3506,4999			1		,501	IN
			5266,5635			D	2		,572	,569
			5270,3603			A	5		,360	
3513,821	3.	a					8			
3513,821	3.	a								
				3529,8206		e	3		,819	IN
			5302,3097			d	2		,315	,315
				3536,5580			6	0,7	,558	
				3541,0888			7		,089	
				3542,0803			6		,080	
				3545,6434			4		,042	IN
			5324,1887			d	3		,195	,196
3556,881	3.	a					8			
3556,881	3.	a					8			
				3558,5196			8		,519	
				3571,9989			2			Fabry-Buiss.
					2679,0632		2			,065 IN
			5371,4964			A	3		,497	,495
				3581,1974			10 R			
				3582,2045			4	0,6	,203	
				3586,1154			3		,117	
				3594,6360		e	2		,632	
				3603,2066			4		,207	
3606,682	3.	a					7			
5405,780	2.	A					5			
				3605,4650			4	0,9		
				3606,6820			5		,682	
				3608,8620		B	6 R			
				3610,1602		e	4 u	0,7	,159	
			5424,0697			E	5			
				3617,7876			4		,789	
				3618,7674		B	6 R			
					2714,4152		2			
				3619,3918			3	0,7		Ni
			5429,7027			A	3		,701	
				3621,4630			4		,464	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Benutzte Normalen λ	Ordng.	Gruppe	Gemessene Linie 2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung	Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Bemerkung
				3622,0062			4		,007	
5434,527	2.	A					5			
5434,527	2.	A					5			
				3623,1880			2		,188	
					2719,0340		2 r			
					2720,9070		2 r			
			5446,9207			A	7		,920	
				3631,4642		B	10 R	0,7		
					2727,5407		1			
				3632,0395			3			
5455,614	2.	A					5			
5455,614	2.	A					5			
				3638,2989			2		,299	
				3640,3919			3		,392	
					2733,5782		4 r	1,3		
					2735,4776		4			
				3647,8471		B	6 R			
					2736,9733		1			
				3649,5093			4	1		
				3651,4704			3		,471	
					2739,5519		3			
					2742,257		1			
					2743,1996		2			
					2746,4855		3			
					2746,9852		4			
			5497,5228			A	2		,521	IS
					2749,1842		1	0,9		,522
					2749,3250		3			
				3669,5246			4		,524	
5506,784	2.	A					6			
3677,629	3.	a					5			
				3676,3128			2		,313	extrapol.
				3679,9153			8	1,3		
					2761,7833		2 br	0,7		
					2762,0286		1			
				3683,0565			5		,058	
				3684,1109			4	0,7	,112	
				3685,0006			3			
				3687,4587		B	10	0,6		G
				3689,4593			2		,458	
					2767,5180		1	0,7		
				3694,0050		e	4			
				3695,0536			2		,055	
					2772,1125		1 u	1,3		
				3701,0846		e	5	0,7	,084	Fabry-Buiss.
					2778,2290		3			,225
				3704,4637			2		,465	
				3705,5682		A	10 r			
				3707,8233			5			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Benutzte Normalen λ	Ordng.	Gruppe	Gemessene Linie 2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung	Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Bemerkung
				3707,9215			5			
				3709,2478		B	10	0,9		
			5569,6260			D	4		,633	IN ,633
			5572,8500			D	6		,859	
				3716,4463			1			
					2788,1075		1 r			
				3719,9362			10 r			
				3722,5650		A	8 r	1,1		
3724,380	3.	a					3			
3724,380	3.	a					3			IN
			5586,7645			D	5	1	,772	,772
				3727,6223		B	10	0,6		G
				3731,3767			1		,377	
				3732,4015			4		,401	
				3733,3197		A	8 r	0,9		
				3734,8657			10 r	0,9		G
				3737,1345		A	10 r			
				3738,3086			1	0,6	,308	
					2804,5252		1			
					2806,9671		1	1		
				3743,4700			1 r			IN
			5615,6554			D	6	1	,661	,661
				3744,1075		e	2	0,7	,101	
				3745,5668		A	8 r	0,7		
				3745,9032		A	8	0,7		
				3748,2668		A	8 r			G
				3749,4882		B	10 r	0,9		Fabry-Buiss.
					2813,2904		2			,290
3753,615	3.	a					3			
3753,615	3.	a					3			IN
			5658,8295			D	2		,835	,836
				3760,0532			4		,053	
				3765,5446		B	6		,544	
				3774,8277			2		,828	
				3776,4559			1	0,6		
					2832,4365		4 br	1		
					2838,1219		2			
				3785,9509			2		,951	
				3786,6805			3		,680	
					2845,5944		2	1		
				3791,5129			2			
				3794,3430			2		,342	
					2848,7211		2			Fabry-Buiss.
					2851,8005		2		,802	,800
3805,346	3.	a					6			
3805,346	3.	a					6			
				3806,7029			5			
				3807,5416			3			
				3812,9675			2	0,7		G

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Benutzte Normalen λ	Ordng.	Gruppe	Gemessene Linie 2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung	Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Bemerkung
					2863,8633		1			
				3820,4304			10 R			G
				3821,1830			5			
				3821,8368			1			
					2869,3064		2			Fabry-Buiss.
					2874,1775		2			,176
				3833,3132			2		,313	
				3834,2294		B	10 R	0,9		G
					2877,3034		2	1		
					2881,5833		2			
				3841,0524			10			G
3843,261	3.	a					5			
3843,261	3.	a					5			
				3850,8205			5		,821	
				3852,5765			3		,578	
				3859,9132			8 R			
3865,527	3.	a					8			
3865,527	3.	a					8			
				3867,2194			2		,220	
				3872,5038			10			
				3873,7643			5 u	0,6	,764	Fabry-Buiss.
					2812,1584		3			,161
				3883,2836			2			
				3885,5117			2			
					2914,3193		1	1,1		
				3886,2840		A	10 R			
				3891,9324			2		,932	
				3893,2930			2	0,6		
				3902,9474			2			G
				3903,9024			2	0,7	,903	
					2929,0060		4			
3906,482	3.	A					8			
5857,759 Ni	1.						2			
							4			
			2926,0057				4 r			Fabry-Buiss.
			2936,9057				4			,347
			2941,3470				4		,348	
			2943,9164				3			Ni
5892,882 Ni	1.						4			

Anmerkungen zu Tabelle 1.

1) Die Umkehrungen dieser drei Linien (3020,4, 3020,6, 3021) waren auf allen Platten in 3. Ordnung scharf voneinander getrennt, so daß auch die zwischen 3020 und 3021 liegende Linie 4531 2. Ordnung gut gemessen werden konnte.

2) Die von Burns (13) in seinen Gittermessungen („Das Bogenspektrum des Eisens", Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**, 207) gegebene Deutung dieser Gruppe von Linien (3099 und 3100) ist zutreffend.

3) Die Linie 3134,114 wird in den Interferometermessungen von Burns dem Nickel zugesprochen.

4) Zu 3151 bemerkt Burns in seinen Interferometermessungen: „The measurements are discondant". Meine Einzelwerte waren 3151,3535; ,3528; ,3541.

Tabelle 2.

Benutzte Normalen λ	Ordng.	Gruppe	Gemessene Linie 2. Ordnung	Gruppe	Charakter der Linie	wahrscheinl. mittl. Fehler	Interferometermessung von Burns	Gittermessung von Pickhan	Bemerkung
5892,882	1.				4				
Ni			2947,8810		3 r			,880	
			2953,9424		3 r			,943	
			2957,3715		3 br			,370	
			2965,2572		3 r			,259	
			2966,9001		4 r			,902	
			2969,4848		2			,485	
			2970,1086		2			,109	
			2973,1360		2 r			,137	
			2973,2352		2 r			,238	
			2981,4490		2			,448	
			2981,6467		3				Ni
			2983,5720		2 r	1,2		,570	
			2984,1335		3				Ni
			2987,2966		3		,298		Fabry-Buiss. 293
			2992,5987		3				Ni
			2994,4369		3 R	1,1		,438	
			2999,5173		3		,518	,518	
			3000,9553		3 r			,955	
			3002,4892		4 r				Ni
			3003,0369		2		,036	,036	
			3003,6279		4 r				Ni
			3007,2884		2			,290	
			3008,1479		3 r			,148	
			3009,5773		3 r			,578	
6027,059	1.	A			3				
6027,059	1.	A			3				
			3016,1890		2	0,7		,186	
			3017,6332		3		,634	,634	
			3018,9887		3		,989	,989	
			3019,1492		3	0,7			Ni
			3020,4974		3 r			,501	
			3020,6471		4 R	0,8		,648	
			3021,0795		4 R	1,3		,078	
			3025,6395		2			,640	Fabry-Buisson
			3030,1564		3		,156		,152
			3031,6421		3			,644	
			3031,8704		2				Ni
6065,492	1.	A			5				

Aus der folgenden Tabelle 3 ergibt sich, daß die von Burns festgestellte mittlere Differenz von — 0,0027 IS (Fabry-Buisson minus Burns) im Bereiche von λ 3300 bis λ 2851 sich noch eine Strecke in das Ultraviolett hinein fortsetzt bis zur Wellenlänge 2739; eine bemerkenswerte Ausnahme hiervon bildet allein 2912. Von 2739 ab nach dem ultravioletten Ende des Spektrums hin kehrt sich das Verhältnis um: die Werte Fabry-Buissons liegen nun durchweg

Tabelle 3.

Vergleich mit den Fabry-Buissonschen[14]) Normalen von λ 2373—λ 3030

Einzelwerte, gemessen in 4. Ordnung (bezgl. 3030 auch in 2. Ordnung)						Ordnung der Anschluß-normalen	Mittel	Wert von Fabry-Buiss.	Differenz Fabry-Buiss. im M.	Bemerkung
2373,7420	,7416	,7405				3.	2373,7414	,737	−0,0044	
2413,3085	,3091	,3081				3.	2413,3086	,310	+0,0014	
2435,1552	,1564	,1550	,1551			3.	2435,1554	,159	+0,0036	Si
2506,9031	,9027	,9023	,9031			3.	2506,9027	,904	+0,0014	Si
2528,5142	,5137	,5132				3.	2528,5137	,516	+0,0023	Si
2562,5386	,5396	,5398				3.	2562,5393	,541	+0,0017	
2588,0013	,0009	,0038	2587, 9997	2588, 0034	,0011	3.	2588,0017	,016	+0,0143	
2628,2958	,2951	,2969				3.	2628,2959	,296	+0,0001	
2679,0628	,0638	,0630				3.	2679,0632	,065	+0,0018	
2714,4159	,4139	,4157				2.	2714,4152	,419	+0,0038	
2739,5518	,5518	,5521				2.	2739,5519	,550	−0,0019	
2778,2284	,2302	,2284				3.	2778,2290	,225	−0,0040	
2813,2899	,2902	,2901	,2915			3.	2813,2904	,290	−0,0004	
2851,8002	,7997	,8016				3.	2851,8005	,800	−0,0005	Burns-,802
2874,1779	,1771	,1773				3.	2874,1774	,176	−0,0014	
2912,1580	,1584	,1587				3.	2912,1584	,161	+0,0026	
2941,3466	,3478	,3467	,3470			1.	2941,3470	,347	±0,0000	Burns-,348
2987,2973	,2956	,2968				1.	2987,2966	,293	−0,0036	Burns-,298
3030,1563	,1556	,1572	,1557	,1562		1 u. 3	3030,1562	,152	−0,0042	Burns-,156

höher als die meinigen und zwar durchschnittlich 0,002 IS, wenn man die Differenz für λ 2588 unberücksichtigt läßt. Erst die letzte der von Fabry und Buisson bestimmten Normalen, 2373, liegt wieder um 0,0044 Einheiten zu niedrig.

Einen von Fabry-Buisson gänzlich abweichenden Wert erhielt ich für λ 2588. Die ersten drei Platten, welche auch zur Ausmessung der benachbarten Intervalle benutzt wurden, ergaben für diese Linie im Mittel einen Wert von 2588,0017 IS, gegen Fabry-Buisson also eine Differenz von − 0,0143 Einheiten. Da eine so bedeutende Abweichung nicht auf einem Meßfehler beruhen konnte und die benutzten Platten gut waren, suchte ich die Ursache in dem Charakter der Linie. 2588 hatte auf diesen drei ersten Platten eine geringe Intensität. Ich machte nun eine Reihe weiterer Aufnahmen mit größerer Belichtungszeit, um die Linie stärker zu erhalten.

Platte 4: Belichtungszeit 10 Minuten. Mittelwert 2587,9997.

Nach einer neuen Prüfung der Justierung

Platte 5: Belichtungszeit 10 Minuten. Mittelwert 2587,0034.

Platte 6: Belichtungszeit 12 Minuten bei sehr enge eingestelltem Spalt. Mittelwert 2588,0011.

Auf allen diesen Platten behielt die Linie das gleiche Aussehen. Sie war auch vollkommen frei von störenden Begleitern. Die Linie 2587,958, welche nach Burns (15) unter Umständen die Meßergebnisse von 2588 beeinflussen kann, weil sie am positiven Pol stärker ist als die Normale, war auf meinen Platten nicht vorhanden. Außerdem wären beide Linien, da ich diese Gegend in 4. Ordnung photographierte, bei ihrer Wellenlängedifferenz von 0,058 A.-E. genügend voneinander getrennt gewesen; denn in dem gleichen Abstand von 2588 nach der längeren Wellenseite hin konnte ich eine Linie 2509,0087 messen, einen Geist der Eisenlinie 3451,922.

Schließlich machte ich noch eine weitere Aufnahme mit dem internationalen Eisenbogen. Sämtliche Linien wurden jetzt natürlich stärker als früher. Ich maß auch jetzt wieder die Normale 2588 und erhielt in je drei Doppelmessungen folgende Werte:

	2588,0222
	,0227
	,0239
im Mittel	2588,0229

Ganz ähnliche Resultate lieferten auch die von Lang (16) mit demselben Gitter ausgeführten Untersuchungen über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens. Er erhielt folgende Werte:

2587,999	ru	bei	kurzem Bogen
2588,004		„	langem „ (15 mm)
2588,003	ru	„	3—4 mm „ und 14 Ampere
2588,006	u	„	3—4 „ „ „ 2 „
2588,029	u	„	5 Amp. an die Kathode
2588,011	u	„	5 „ „ „ Anode

Bezeichnend scheint mir zu sein, daß bei den letzten drei Werten, wo es sich um größere Wellenlänge handelt, in den Angaben über die Charakteristik das „r“ fehlt. Im Hinblick darauf, sowie aus dem ganzen Bilde, welches sich bei scharfer und eingehender Beobachtung dieser Linie auf allen meinen Platten ergab (unscharf, hin und wieder scheinbar gespalten, nirgends ein gleichmäßig verlaufendes scharfes Maximum), deute ich die Linie folgendermaßen: Es handelt sich hier meines Erachtens um ein sehr eng zusammenliegendes, unsymmetrisches Paar mit dem stärkeren Komponenten nach Violett. Bei stärkeren Expositionen kam auch die zweite Linie mit auf die Platte und bewirkte, da eine Trennung der beiden Komponenten nicht möglich war, eine Verschiebung des Intensitätsmaximums nach Rot. Für eine Normale halte ich diese Linie gänzlich ungeeignet.

Kritik der internationalen Normalen im Bereiche von 4531—5658.

Die Werte für die internationalen Normalen im Grüngelb habe ich aus internationalen Normalen im Violett durch Interpolation und Umrechnung von der 3. Ordnung in die 2. Ordnung ermittelt. Eine Gegenüberstellung meiner Werte mit den bisherigen internationalen, sowie eine Vergleichung mit den von St. John und Babcock in Passadena angestellten Interferometermessungen (17) gibt die Tabelle 3a. Spalte 4 enthält die Differenzen zwischen den internationalen und meinen Werten in Tausendsteln einer A.-E., geordnet nach den Gruppen a, b und c, d.

Tabelle 4.

Gemessene Werte für die IN im Grüngelb	Internationale Werte	Gruppe	Differenz IN min. Mr Gr. a u. b	Gr. c u. d	Werte von St. John und Babcock	Diff. John u. min. Mr	Bemerkung
4531,1550	,155	B	0				
4547,8536	,853		−0,6				
4592,6570	,658	a	+1				
4602,9458	,947	A	+1,2				
4647,4399	,439	a	—0,9				
4707,2826	,288	d		+5,4	,282	−0,6	
4859,7522	,758	C		+5,8	,752	−0,2	
4878,2199	,255	C		+5,1	,219	−0,9	
4903.3183	,325	d		+6,7	,318	−0,3	
4919.0020	,007	d		+5	,301	−1	
5049,8281	,827	a	−1,1				
5167,4950	,492	A	−3				5167 wurde gemessen von Fabry-Buiss. 1906 zu 5167,495 [18]) Pfund 1908 „ 5167,495 [19]) Burns 1916 „ 5167,495 [20])
5192,3555	,363	d		+7,5	,356	+0,5	
5232,9513	,957	D		+6,4	,949	−2,3	
5266,5635	,569	D		+5,5	,566	+2,5	
5302.3097	·315	d		+5·3	,309	−0,7	
5324,1887	,196	d		+7,3	,188	−0,7	
5371,4964	,495	A	−1,4				
5497,5228	,522	A	−0,8				
5569,6260	,633	D		+7,0	,627	+1	
5586,7645	,772	D		+7,5	,765	+0,5	
5615,6555	,661	D		+5,5			
5658,8295	,836	D		+6,5			
Differenzen im Mittel			±0,9	+6,2		±0,9	

Für die Normalen der Gruppen C und D ergibt sich somit in dem untersuchten Bereich eine mittlere Verschiebung nach Rot um 0,0062 A.-E., ein Resultat, was mit dem von St. John und Babcock gefundenen Wert 0,0065 in guter Übereinstimmung steht.

Eine weitere Untersuchung, die Stärke des Poleffektes dadurch festzustellen, daß auf denselben Platten eine größere Anzahl von

Eisenlinien einmal ausgemessen wurde im Anschluß an internationale Normalen der Gruppen A und B, das anderemal an solche der Gruppen C und D im Grüngelb, führte zu demselben Resultat. Ich erhielt auf diese Weise für letztere eine durchschnittliche Verschiebung von 0,0067 IS nach Rot.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Kayser unternommen und unter seinem Amtsnachfolger Herrn Prof. Konen fortgeführt und vollendet. Beiden Herren sei für das rege Interesse an meiner Arbeit, sowie für ihre vielseitige und gütige Unterstützung mein herzlichster Dank ausgesprochen.

Literatur.

Handbuch der Spektroskopie von Kayser, Bd. I, II, VI, außerdem:

1) H. Gale and W. Adams, An Investigation of the Spektra of Iron and Titanium under moderate Pressures. Astr. Journ. **35**. 17. 1912.

2) H. Gale and W. Adams, On the pressure Shift of Iron Lines. Astr. Journ. **37**. 391. 1914.

3) St. John and L. W. Ware, Tertiary Standards with the Plane grating, the Testing and Selektion of Standards. Astr. Journ. **36**. 14. 1912.

4) St. John and D. Babcock, A Study of the Pole Effect in the Iron Arc. Astr. Journ. **42**. 231. 1915.

5) St. John and D. Babcock, The Elimination of Pole Effect from the Source for Secondary Standards of Wave-Length. Astr. Journ. **46**. 138. 1917.

6) J. Hartmann, Tabellen für das Rowlandsche und für das Internationale Wellenlängensystem. Astr. Mitteilungen der Göttinger Sternwarte 1916.

7) „Report of the Committee on Standards of Wave-Length". Proceedings of the National Academy of Sciences **6**. 367. (Juni 1920.)

8) H. Pickhan, Untersuchung des Systems der Eisennormalen in den Bereichen λ 2936 bis λ 3248 und λ 4404 bis λ 4878. Dissertation. Münster 1918.

9) Vgl. 8.

10) K. Burns and W. F. Meggers, Interference Measurements of Wave-Lengths in the Iron Spectrum (2851—3701). Bull. of the Bur. of Standards **12**. 179.

11) W. F. Meggers and C. G. Peters, Measurements on the Index of Air. Astr. Journ. **50**. 56. (Juli 1919.)

12) Vergl. 10 und ferner:
K. Burns, W. F. Meggers and P. Merrill, Interference Measurements of Wave-Lengths in the Iron Spectrum (3233—6750). Bull. of the Bur. of Standards **13**. 245. 1916.

13) Keivin Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**. 234, Anm. 8.

14) Ch. Fabry et H. Buisson, Mesures de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour l'établissements d'un système de repéres spectroscopiques. Comptes rendus **144**. 1907.

15) K. Burns, Bogenspektrum des Eisens (vgl. 13). S. 214.

16) J. Lang, Veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15**. 241. 1806.

17) Vgl. 5.

18) Vgl. 14. Comptes rendus **143**. 166. 1906.

19) A. H. Pfund, Wave-Lengths of Iron Standards. Astr. Journ. **28**. 209. 1908.

20) Vgl. 12.

Die absolute Gradation als charakteristische Konstante photographischer Papiere.

Von

Felix Formstecher.

(Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Mimosa A.-G., Dresden.)

Unter absoluter Gradation eines Kopiermaterials verstehe ich das Verhältnis der Lichtmenge, die zur Erzielung der tiefstmöglichen Schwärzung erforderlich ist, m. a. W. des Maximalwerts der korrekten Exposition, zu der Lichtmenge, die zur Erzielung des Schwellenwertes nötig ist. Ihr Logarithmus wird also durch die größte Abszisse der charakteristischen Kurve dargestellt. Diese Größe ist besonders deshalb so wichtig, weil sie uns zu entscheiden gestattet, ob ein Negativ bestimmter Deckung (Δ = größte Dichte minus geringste Dichte) auf einem Papier mit der absoluten Gradation G wiedergegeben werden kann, ohne daß eine Zusammenziehung bzw. partielle Abbildung einiger Details stattfindet. Wenn alle Details des Negativs in der Kopie wiedergegeben werden sollen, muß die Beziehung

$$\log G \geqslant \Delta$$

bestehen.

Nun nimmt aber die absolute Gradation je nach der absoluten Größe der als korrekte Exposition benutzten Beleuchtung und Belichtungszeit verschiedene Werte an. Es erhebt sich daher die Frage, welchen der experimentell gefundenen Werte man nun als „absolut" im eigentlichen Sinn ansprechen soll. Weil nun, wie wir sehen werden, die absolute Gradation wohl ein Minimum, aber kein Maximum hat, kann diese Frage nur dahin beantwortet werden, daß der kleinste der ermittelten Werte als charakteristische Papierkonstante zu betrachten ist.

Betrachten wir zunächst das besonders auffällige Wachstum der absoluten Gradation im Auskopierprozeß. Belichtet man ein Auskopierpapier unter einer Intensitätsskala (Stufenplatte oder Graukeil), so sieht man, daß der Abstand zwischen dem Schwellenwert und der tiefsten Schwärzung (hier meist identisch mit der Bronzegrenze) mit verlängerter Belichtungszeit bei konstanter Beleuchtung ständig zunimmt und unbegrenzt wächst. Diese eigenartige Erscheinung beruht offenbar auf demselben Grund wie die Gradationsverlängerung durch Vorbelichtung. Gädicke[1]) war wohl der erste,

[1]) Eders Jahrbuch f. Photographie **1893**. 167.

der beobachtet hat, daß man, wenn man schwach vorbelichtetes Papier unter einer Skala (er benutzte Vogels Papierskalenphotometer) exponiert, stets einen Umfang von 2—3 Stufen mehr erhält, als mit nicht vorbelichtetem Papier. Da nun eine verlängerte Kopierzeit auch bei vollkommen lichtsicher hergestelltem und eingelegtem Papier notwendigerweise zur Vorbelichtung stets neuer Skalenteile führen muß, wächst die absolute Gradation mit zunehmender Exposition unbegrenzt. Wir dürfen daher, wenn wir den Normalwert der absoluten Gradation ermitteln wollen nicht beliebig lang, sondern gerade nur solange kopieren, daß bei einer (diskontinuierlichen) Stufenskala höchstens ein Feld die tiefste Schwärzung, also im allgemeinen die beginnende Bronze aufweist.

Da zwischen Zeit- und Intensitätsskalen, wie Odencrants[1]) nachgewiesen hat, ein erheblicher Unterschied besteht und wir ja den Einfluß der Belichtungszeit bei konstanter Beleuchtung untersuchen, müßten wir streng genommen Zeitskalen unseren Versuchen zugrunde legen. Dies ist jedoch aus praktischen Gründen nicht empfehlenswert. Da die Herstellung einer kontinuierlichen Zeitskala durch ein äußerst langsam rotierendes Sektorenrad im Auskopierprozeß so gut wie unmöglich sein dürfte, käme abgesehen von Odencrants indirekter Methode[2]) nur ein Intermittenzsensitometer in Betracht, etwa der von Kieser[3]) dem Auskopierprozeß angepaßte Scheinersche Apparat. Doch da auch Intermittenzskalen von kontinuierlichen Zeitskalen erheblich abweichen, würden wir bei Benutzung dieses Apparates zur Bestimmung der absoluten Gradation gleichfalls einen Fehler begehen. Es ist also am empfehlenswertesten bei konstanter Beleuchtung verschiedene Intensitätsskalen mit wachsender Belichtungszeit herzustellen, zumal da dieser Arbeitsmodus dem praktischen Arbeitsgang beim Kopieren unter einem Negativ vollkommen entspricht. Als Normalbeleuchtung betrachte ich diffuses Tageslicht in den Mittagsstunden eines Sommertages: Die Kopierrahmen werden also im Sommer am besten bei wolkenlosem Himmel, gegen 12 Uhr mittags im Freien vor der Nordseite eines Gebäudes ausgelegt.

Worauf beruht nun die Wirkung der Vorbelichtung und damit auch der Gradationsverlängerung und des sog. automatischen Aus-

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **18.** 209 u. 220.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **16.** 130.

[3]) Phot. Korr. **1916.** 149.

gleichs beim Auskopierprozeß. Eine auf den ersten Blick äußerst plausible Theorie verdanken wir Mente[1]). Wenn wir ein Negativ kopieren, so tritt natürlich zunächst das Bild der Schattenpartien hervor. Später aber, wenn die Zeichnung in den Lichtern zu erscheinen anfängt, nehmen die Schattendetails kaum noch an Kraft zu, und je länger man kopiert, desto weicher werden die Bilder. „Dies kommt nicht etwa daher, daß die lichtempfindliche Bildsubstanz in den tiefsten Schatten schon verbraucht wäre; es ist vielmehr die Folge davon, daß das in der Bildoberfläche liegende geschwärzte Silber das darunter liegende Silberhaloid vor weiterer Bestrahlung schützt. Es tritt also eine Art Schirmwirkung ein." Dieser Effekt, der sich an den von Beginn des Kopierens an sichtbaren Schwärzungsstufen ohne weiteres beobachten läßt, und auf dem die Selbstkorrektur der Gradation beim Auskopieren beruht, tritt natürlich auch bei den Skalenteilen ein, deren Dichte zur Zeit des ersten Versuchs noch unterhalb des Schwellenwerts lag. Es müssen also, je länger eine Skala exponiert wird, desto mehr Stufen zwischen dem hellsten Weiß und dem tiefsten Schwarz in Erscheinung treten.

Auch im Entwicklungsprozeß nimmt mit zunehmender Belichtungszeit bei konstanter Beleuchtung die absolute Gradation zu. Da aber bei dem Zustandekommen des latenten Bildes wegen der ultramikroskopischen Größe der Silberkeime eine Schirmwirkung vollständig ausgeschlossen, und auch die Entwicklung normalerweise eine reine Oberflächenreaktion ist, bei der die tiefer liegenden, wenn auch vom Licht affizierten Haloidsilberteilchen nicht zur Reduktion herangezogen werden, muß hier die Erklärung der Erscheinung auf anderem Wege gesucht werden, und es ist sehr wohl möglich, daß die im nachstehenden ausgeführte, im Entwicklungsprozeß allein befriedigende Theorie auch die im Auskopierprozeß beobachteten Erscheinungen besser zu überblicken gestattet, als die sich uns zunächst als plausibler aufdrängende Mentesche Hypothese.

Eine photographische Schicht ist kein homogenes, sondern ein trübes Medium; das eindringende Licht unterliegt daher der diffusen Reflexion an den einzelnen Haloidsilberteilchen. Würden nun die zur Erzielung aller Dichten erforderlichen Expositionen durch das hinzukommende zerstreute Licht in gleichem Maße vermindert, so müßte natürlich die absolute Gradation konstant bleiben — einerlei

[1]) Referiert im Photograph **1919**. 89.



wie lange belichtet würde —, was erfahrungsgemäß nicht der Fall ist. Dies rührt offenbar daher, daß die in der Volumeinheit vorhandene Lichtenergie da am wirksamsten ist, wo noch gänzlich unbelichtete Körner angetroffen werden. Wird ein bereits vom direkt einfallenden Licht angegriffenes Korn nochmals von dem diffus reflektierten Licht getroffen, so ist der zweite photochemische Effekt bedeutend geringer, und am geringsten ist die Wirkung bei ausbelichteten Körnern, d. h. solchen, die, falls sie in größerer Flächenausdehnung auftreten, die maximale Schwärzung liefern. Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß bei wachsender Lichtzufuhr die der größten Schwärzung entsprechende (die korrekte) Exposition konstant bleibt, dagegen die Schwellenwertsexposition abnimmt, also der Quotient dieser Größen, die absolute Gradation wächst.

Um nun den Einfluß der Belichtungszeit bei konstanter Beleuchtung zu untersuchen, müßte man streng genommen kontinuierliche Zeitskalen anwenden. Wie man solche herstellt, hat Odencrants (siehe S. 2) beschrieben. Für praktische Zwecke dürften aber gewöhnliche Scheinerskalen, also Intermittenzskalen vollkommen genügen. Man könnte natürlich auch aus dem gleichen Grund, der oben beim Auskopierprozeß angeführt wurde, verschiedene Intensitätsskalen mit wachsender Belichtungszeit herstellen.

Die einzelnen Entwicklungspapiere zeigen in bezug auf die Veränderlichkeit der absoluten Gradation ein sehr verschiedenes Verhalten. Bezeichnen wir mit G_1 den niedrigsten, also den Normalwert der absoluten Gradation, mit G_x den Wert dieser Größe bei einer x mal größeren Exposition, so ist jedenfalls

$$\frac{G_x}{G_1} > 1 .$$

Bei Papieren mit kleiner absoluter Gradation (z. B. $G = 20$), wie den relativ unempfindlichen hartarbeitenden Gaslichtpapieren, ist die Zunahme der absoluten Gradation mit steigender Exposition äußerst gering; hier gilt stets

$$\frac{G_x}{G_1} < x$$

Innerhalb breiter Grenzen, z. B. bei zehnfacher Steigerung der Belichtungszeit, bleibt sogar die absolute Gradation scheinbar konstant, so daß ihre genaue Ermittelung nicht die geringste Schwierigkeit macht. Erst bei mehr als hundertfacher Zunahme der Exposition stieg sie beispielsweise auf das zehnfache ihres Wertes, entsprechend einer Zunahme von log G um 1.

Ganz anders verhalten sich über Papiere mit der für eine Negativdeckung $\Delta = 2$ erforderlichen absoluten Gradation $G = 100$, also insbesondere Bromsilberpapiere und weich arbeitende Gaslichtpapiere, also die relativ hochempfindlichen Entwicklungspapiere. Wenn $G \geqslant 100$ gilt stets die Beziehung

$$\frac{G_x}{G_1} > x .$$

Schon bei Steigerung der Belichtungszeit auf das doppelte kann die absolute Gradation z. B. auf das hundertfache steigen. Hier macht also die Bestimmung ihres Normalwertes G_1 erhebliche Schwierigkeit. Da nun das Auge für geringe Schwärzungsunterschiede in den tiefsten Schatten zu wenig empfindlich ist, und hier keine der Bronzegrenze im Auskopierprozeß analoge Erscheinung uns ohne weiteres verrät, wann die tiefstmögliche Schwärzung erreicht ist, so bleibt uns, wenn wir hier die absolute Gradation nur einigermaßen genau ermitteln wollen, nur eine graphische Methode auf Grund von Schwärzungsmessungen (mittels des Polarisationsphotometer nach Martens) übrig. Nachdem wir zunächst die zur Erzielung des Normalwerts der absoluten Gradation erforderliche Belichtungszeit annähernd festgestellt haben, variieren wir die Exposition sowohl nach oben, wie nach unten, messen die erhaltenen Skalenbilder aus, und zeichnen die entsprechenden charakteristischen Kurven auf ein und derselben Expositionsskala auf. Wir finden dann, daß alle Kurven, die zu großen Belichtungszeiten entsprechen, sich in dem Punkt der größtmöglichen Schwärzung umhüllen, während die Kurven, die den zu niedrigen Belichtungszeiten angehören, diesen Umhüllungspunkt gar nicht erreichen.

Als normale charakteristische Kurve ist also die zu betrachten, die den Punkt der tiefsten Schwärzung gerade noch erreicht, aber von allen weiteren Kurven umhüllt ist. Ihre größte Abszisse liefert uns dann ohne weiteres den Logarithmus des Normalwerts der absoluten Gradation.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung kann dahin zusammengefaßt werden, daß die absolute Gradation bei dem auf übliche Weise hergestellten Skalenbild (analog wie bei dem Kopieren nach einem Negativ) mit zunehmender Belichtungszeit wächst, und daß dieser Effekt als eine Wirkung der Vorbelichtung um so stärker in Erscheinung tritt, je größer die absolute Empfindlichkeit des untersuchten Präparates ist.

(Eingegangen am 6. Dezember 1921.)

Über die Einwirkung von Kolloiden auf Bromsilberemulsionen.

Von
Robert Schwarz und Heinrich Stock.

Mit 6 Figuren im Text.

Wie wir vor kurzem (1) nachgewiesen haben, kann man an reinem Bromsilber durch Messung der bei der photochemischen Zersetzung freiwerdenden Halogenmengen die Gesetzmäßigkeiten wiederfinden, welche bisher nur an Hand der Schwärzung photographischer Schichten erkannt worden waren. Leitet man nämlich in einer geeigneten Versuchsanordnung einen Luftstrom über eine belichtete Bromsilberfläche, so kann man das abgespaltene Brom durch Vorlegen einer Kaliumjodidlösung auffangen und in dieser titrimetrisch exakt bestimmen, da wie sich zeigte, die Mengen des freiwerdenden Halogens nicht unbeträchtlich sind. Diese betragen aus 1 g AgBr bei einer Oberfläche von etwa 30 cm^2 und bei intensiver Belichtung um 2 mg pro Stunde, hängen im übrigen aber ab von Darstellungsweise, Zustandsform und Alter des Bromsilbers.

Wir konnten u. a. zeigen, daß die Bromspaltung bei Silberbromiden im Sinne einer Schwärzungskurve verläuft, und daß Erscheinungen wie die Solarisation, sich auch mit Hilfe der von uns eingeführten Untersuchungsmethode erkennen lassen.

Wir haben nun in weiteren Versuchen nach der gleichen Methode den Einfluß von Katalysatoren auf die photochemische Zersetzung des reinen Bromsilbers verfolgt. Über die dabei erzielten Resultate soll an anderer Stelle eingehender berichtet werden. Es erschien uns aber weiterhin von wissenschaftlichem und technischem Interesse, festzustellen, ob die an reinem Bromsilber zutage getretenen Erscheinungen sich auch bei der technischen Bromsilbergelatineemulsion wiederfinden würden.

Dahingehende Untersuchungen, über die wir heute berichten, wurden im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Trockenplattenfabrik Otto Perutz G. m. b. H., München, von dem einen von uns (St.) ausgeführt.

Bei Versuchen an reinem Bromsilber hatte sich gezeigt, daß anorganische Kolloide, insbesondere Sole von Metallen und von Oxyden den Verlauf der charakteristischen Kurve wesentlich veränderten, und zwar konnte teils eine Vermehrung, teils eine Herabsetzung der abgespaltenen Brommengen festgestellt, mit andern Worten der Prozeß positiv und negativ katalysiert werden.

Zur Untersuchung an Emulsionen gelangten Platin- und Silbersol, Kieselsäuresol verschiedener Herkunft, Eisenhydroxyd-, Aluminiumhydroxyd- und Zinnsäuresol.

Die Versuche wurden vergleichshalber in der Weise vorgenommen, daß zu einer entsprechenden Menge geschmolzener Bromsilberemulsion die im einzelnen angegebene Menge des Sols, zur Vergleichsemulsion die gleiche Menge destilliertes Wesser zugesetzt wurde. Die für jeden einzelnen Guß genau abgemessene Emulsionsmenge wurde auf Handgußplatten sehr sorgfältig aufgetragen, die Platten wie üblich im geheizten Luftstrom getrocknet und endlich zu den nachfolgenden Untersuchungen nur solche ausgewählt, die eine durchaus einwandfrei gleichmäßige Schicht hatten. Von den verschiedenen Güssen wurden Untersuchungen mit dem Scheinersensitometer, mit dem Eder-Hecht Graukeilsensitometer, mit einem Röhrenphotometer und einem Apparat zur Spektrumphotographie vorgenommen, in einzelnen Fällen wurden Portraitaufnahmen gemacht.

Es erübrigt sich zu erwähnen, daß auf durchaus vergleichsfähige Belichtung der einzelnen Proben und ihrer nachfolgenden Behandlung ebenfalls große Sorgfalt verwendet wurde, ein Erfordernis, das sich dank der zur Verfügung stehenden Einrichtungen in bester Weise erfüllen ließ. Die wiedergegebenen Schwärzungskurven enthalten den Abzug des Schleiers. Die mit I bezeichneten Kurven geben die Werte für reines Bromsilber bzw. reine Emulsion wieder, II bezeichnet die Kurven von Bromsilber bzw. Emulsion mit Zusatz.

Platinsol mit einem Gehalt von ca. 0,04 g im Liter, dargestellt durch Zerstäubung im elektrischen Lichtbogen (nach Bredig), wurde in 2—20 Vol.-Prozenten der Emulsion zugesetzt und ergab bei den geringeren Konzentrationen und mäßiger Belichtung (Scheinergrade 10—17) keine oder eine sehr geringe Dichtezunahme gegenüber der gewöhnlichen Platte. Bei höheren Konzentrationen trat ein erheblicher Schleier von braunem feinverteiltem Platin auf, und infolge der Filterwirkung war die Schwärzung erheblich geringer als bei der gewöhnlichen Platte. Eine Verlangsamung des Entwicklungsvorgangs anzunehmen ist nicht gerechtfertigt, vielmehr wirkt nach den Untersuchungen von Sheppard und Mees (2) kolloidales Platin eher verkürzend auf die „Induktionsperiode“ bei der Entwicklung.

Im Gebiet der Überbelichtung zeigt sich die Wirkung des kolloiden Platins sehr deutlich; bis zu einem gewissen Intensitätsgrad stimmt der Verlauf der Schwärzungskurven für die reine und die Emulsion mit Zusatz überein, dann aber tritt für die reine

Emulsion der Umkehrpunkt und Solarisation ein, während die mit Platinsol versetzte Emulsion erst nach 3—4 weiteren Scheinergraden ihren Umkehrpunkt und langsamen Übergang zur Solarisation aufweist.

Unsere oben aufgestellte Behauptung, daß die Untersuchungen an reinem AgBr mittels der Abspaltungsmethode die Gesetzmäßigkeiten bei Emulsionen wiederspiegeln, wird durch diesen Befund klar bewiesen. Die eben beschriebene Erscheinung ist ein vollkommenes Analogon zu den Messungen an reinem Bromsilber; die dort erhaltenen Ergebnisse zeigen sich an den Kurven in Fig. 1, wo die Bromabspaltungskurve für Bromsilber + Zusatz die Kurve

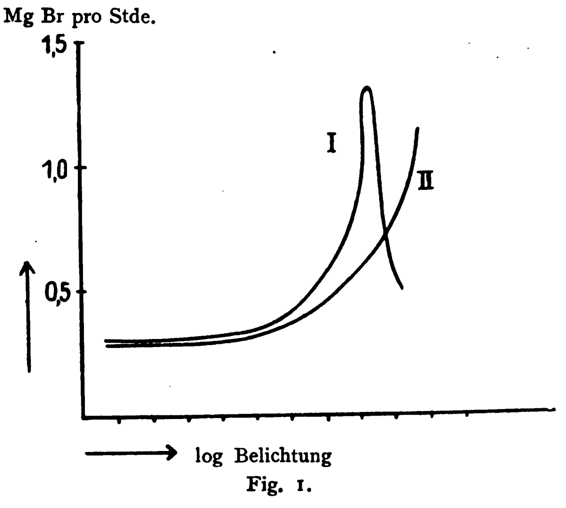


Fig. 1.

des reinen Bromsilbers im Gebiet der Solarisation durchschneidet und noch weiter ihre normale Richtung beibehält. Bei den Plattenversuchen erhielten wir bei der Auswertung der im Röhrenphotometer belichteten Proben die entsprechenden in Fig. 2 dargestellten Werte.

Silbersol. In der Literatur sind Versuche, kolloides Silber einer Silberhalogenidemulsion zuzufügen, vielfach beschrieben. Wir verweisen auf die die kolloidchemischen Gesichtspunkte besonders berücksichtigende Zusammenstellung in „Kolloidchemie und Photographie“ von Lüppo-Cramer.

Unser Silbersol war nach der Bredigschen Methode im elektrischen Lichtbogen hergestellt. Auf reines Bromsilber wirkte es die Bromabspaltung befördernd, also „positiv katalytisch“.

Für die Versuche mit Platten wurde ein Silbersol mit einem Gehalt von 0,08 g im Liter und in 20 Vol-Prozent einer ortho-

chromatischen Emulsion zugesetzt. Die einzelnen Resultate wichen von den an reinen Platten erhaltenen wenig oder gar nicht ab; auch im Spektrum waren die Schwärzungen durchaus gleich verteilt.

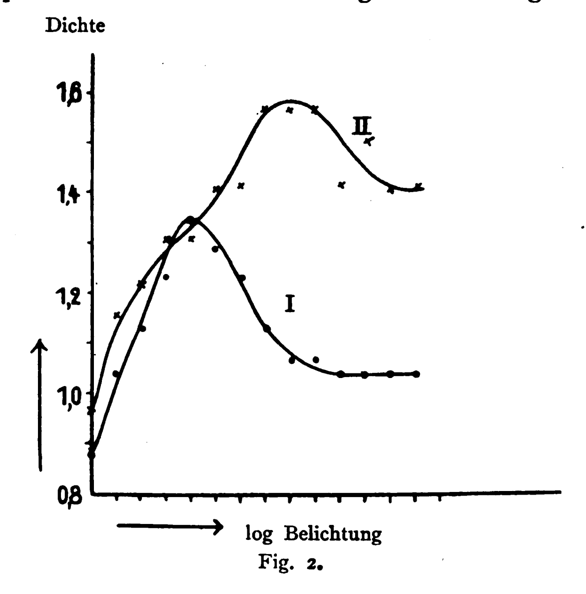


Fig. 2.

Anders dagegen verhielt sich eine nichtsensibilisierte Bromsilberemulsion, die ebenfalls 20 Vol.-Prozent Sol enthielt. Die Scheiner-

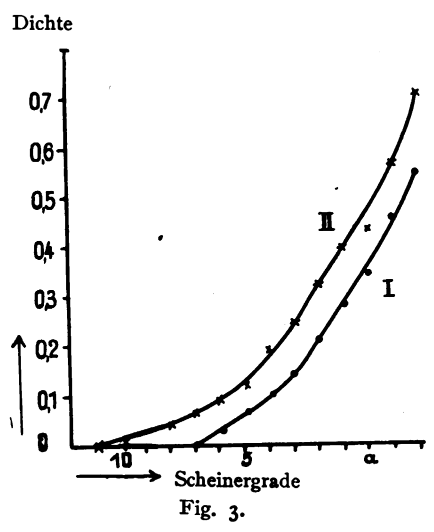


Fig. 3.

streifen wiesen zugunsten des katalysierten Bromsilbers gesteigerte Empfindlichkeit und größere Dichte auf (vgl. Fig. 3).

In Eders Handbuch (3) findet sich die Angabe, daß Bromsilbergelatine mit Zusatz von kolloidem Silber ohne jede vorangegangene Lichtwirkung durch den Entwickler geschwärzt wird. Ferner soll sich beim Belichten derartiger Schichten ihre Entwicklungsfähigkeit vermindern, so daß unter Umständen beim Hervorrufen ein umgekehrtes Bild entsteht. Im Gegensatz hierzu fanden wir, daß der Zusatz kolloiden Silbers eine etwas erhöhte Empfindlichkeit und größere Dichte der belichteten Platte lieferte. Zur Erklärung der abweichenden Befunde sind wir geneigt anzunehmen, daß es auf den Dispersitätsgrad des Silbersols wesentlich ankommt. Es wird

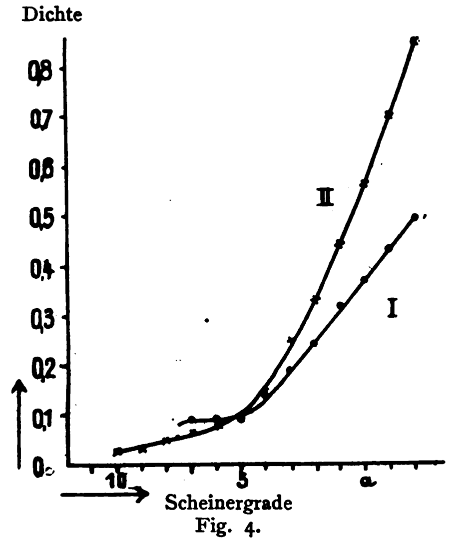


Fig. 4.

zur Hervorbringung der von Eder angegebenen Erscheinung ein besonders feindisperses Silber notwendig sein, daß seiner Wirkung nach gleich dem durch den Belichtungsprozeß ausgeschiedenen und in der Substanz des latenten Bildes enthaltenen kolloiden Silbers wirkt. Unser Sol hatte, wie seine Farbe erkennen ließ, einen verhältnismäßig geringen Dispersitätsgrad.

Kieselsäuresol („Elmosol“ der Elektro-osmose Gesellschaft) mit einem Gehalt von 2,5% wurde in 20 Vol.-Prozent einer Bromsilberemulsion zugesetzt. Der Schwellenwert blieb nahezu derselbe, die Kurve der Schwärzung stieg jedoch erheblich steiler an als bei der reinen Emulsion, und erreichte z. B. bei Scheinergrad „c“ eine um rund 70% erhöhte Dichte. Siehe Fig. 4.

Vor dem Trocknen war das mikroskopische Bild beider Emulsionen gleich; während des Trocknungsprozesses flockte aber die

Kieselsäure aus und bildete durchsichtige Flöckchen in der Schicht, ohne dadurch den Belichtungs- und Entwicklungsvorgang nachteilig zu beeinflussea.

Auch hier wieder stimmen die Befunde an katalysierten Platten und an katalysiertem Bromsilber überein; die Kieselsäure begünstigte die Bromspaltung stark, ließ Umkehrpunkt und Solarisation früher auftreten, und die normale Schwärzungskurve stieg steiler an als die des reinen Bromsilbers. Vgl. Fig. 5 mit Fig. 4.

Ganz anders wieder verhielt sich ein nach einem anderen Verfahren hergestellte Kieselsäuresol (von C. F. Böhringer & Söhne),

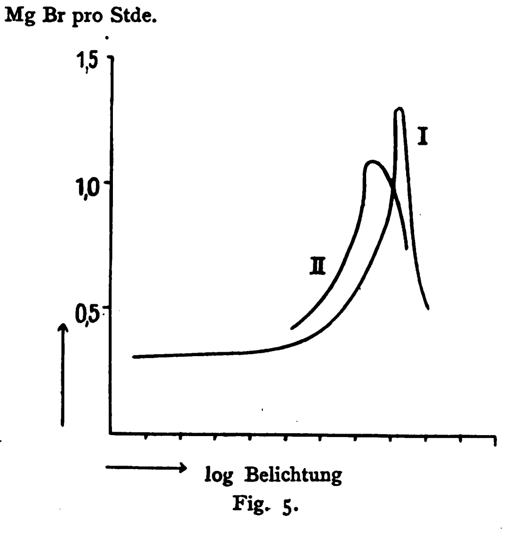


Fig. 5.

das 0,24%ig war und ebenfalls in 20 Vol.-Prozenten der Bromsilberemulsion zugefügt wurde. Hier erhöhte sich die Empfindlichkeit infolge des Zusatzes, die Schwärzungskurve nahm einen etwas flacheren Verlauf und schnitt deshalb bei höheren Intensitäten die aus der reinen Platte abgeleiteten Kurven. Der Zusatz brachte also eine etwas empfindlichere und weicher arbeitende Emulsion hervor. Mit diesen Erscheinungen in Zusammenhang steht das Auftreten eines Kornschleiers. Die hierbei erhaltenen Schwärzungskurven zeigt die Fig. 6.

Weniger interessant waren die Erfahrungen mit Eisenhydroxydsol und Zinnsäuresol. Beide koagulieren ebenfalls während des Trocknens in der Schicht und die Proben zeigen keinen Unterschied in ihrer Empfindlichkeit.

Aluminiumhydroxydsol, das in 10 Vol.-Prozenten der Emul-

sion zugesetzt wurde, bewirkte eine geringe Empfindlichkeitsabnahme und die Proben zeigten geringere Dichte, ohne daß feststellbare Koagulationserscheinungen auftraten.

Ohne vorerst auf die theoretische Deutung der Erscheinung einzugehen, läßt sich jetzt kurz an Hand der geschilderten Tatsachen folgender Satz aufstellen:

Das Bromsilbergel wird in seiner Beständigkeit gegen photochemische Einflüsse durch andere Kolloide verändert, indem das negativ geladene Platinmetallsol verzögernd, Oxydsole, gleichgültig

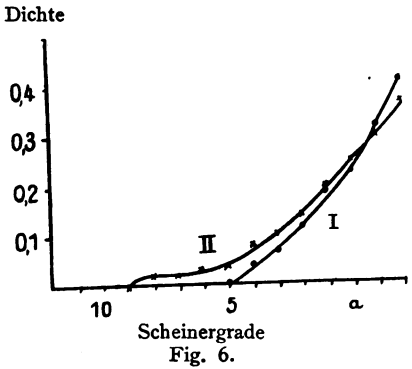


Fig. 6.

ob sie positiv oder negativ geladen sind, beschleunigend auf den Zersetzungsvorgang einwirken. Im Gegensatz zu dem Platinmetallsol wirkt auch das negativ geladene Silbersol aus Gründen, die in der chemischen Natur des Untersuchungsobjektes liegen dürften, abweichend von jenem beschleunigend auf die Zersetzung.

Gesetzmäßigkeiten werden sich voraussichtlich unter Heranziehung weiterer Sole herausfinden lassen. Die Untersuchungen hierüber befinden sich im Gange.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, der Firma Trockenplattenfabrik Otto Perutz G. m. b. H. und insbesondere dem technischen Direktor Herrn Dr. v. Oven für die Überlassung von Arbeitsmaterial, sowie für die Unterstützung und Förderung unserer Untersuchungen herzlichen Dank auszusprechen.

Literatur.

1) Ber. LIV, 8. 2111.
2) Roy. Soc. Proc. 1907. (Vol. 78).
3) Photogr. bei künstl. Licht; Hdb. Bd. I. Teil 3.

Freiburg i. Br., den 13. Dezember 1921. Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 15. Dezember 1921.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XXII. Band. Heft 2 u. 3.

ZEITSCHRIFT
für
wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

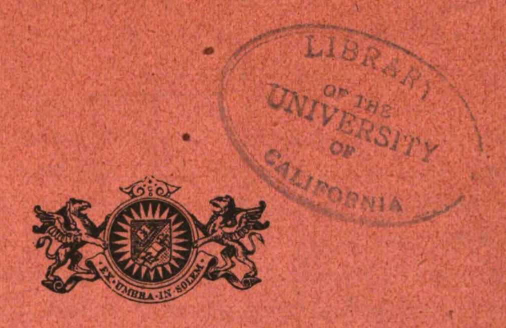
Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1922
Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt für Belgien Frcs. 60.—; Dänemark Kr. 25.—; England £ 1/4/—; Finnland Marka 75.—; Frankreich Frcs. 60.—; Holland fl. 14.—; Italien Lire 75.—; Japan £ 1/4/—; Norwegen Kr. 30.—; Schweden Kr. 25.—; Schweiz Frcs. 25.— Spanien Pes. 30.—; U. S. A. $ 5.—.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXII. Band. 1922. Heft 2 u. 3.

Eine einfache Methode zur Absorptionsmessung im Ultraviolett.

Von

Chr. Winther, Baggesgaard-Rasmussen und E. Schreiner.

(Aus dem Photochemisch-photographischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

Mit 9 Figuren im Text.

Beschreibung des Instruments.

Von

Chr. Winther.

Während der letzten Jahre sind verschiedene photographische Methoden für quantitative Absorptionsmessung im Ultraviolett bekannt geworden[1]), welche mit einfachen Mitteln eine ziemlich große Genauigkeit ergeben. Unter diesen Methoden scheint mir die von Merton[2]) angegebene sowohl die einfachste als auch die theoretisch einwandfreieste zu sein, und ich habe deshalb diese Methode auch für Ultraviolett durchgearbeitet.

Die Methode von Merton beruht darauf, daß auf eine Platte abwechselnd zwei Gruppen von Spektralaufnahmen mit überall gleicher Expositionszeit aufgenommen werden. Bei den Aufnahmen der ersten Gruppe, die untereinander gleich sind, wird als absorbierender Stoff für sichtbares Licht eine neutralgraue Platte mit bekannter Extinktion eingeschaltet. Für Ultraviolett, wo eine entsprechende Schicht nicht zu haben ist, habe ich als Normalsubstanz eine 0,0004-molare Lösung von p-Nitrosodimethylanilin gewählt, deren Absorptionsband nicht allzu steil ansteigt.[3])

Bei der zweiten Gruppe von Aufnahmen wird die zu untersuchende Lösung in gesetzmäßig abnehmender Schichtdicke (z. B. im Balyrohre) eingeschaltet. Die beieinander liegenden Streifen der beiden Gruppen müssen, wie stets bei solchen Messungen, so genau als möglich aneinander grenzen, ohne überzugreifen. Auf der fertigen Platte werden dann die Punkte aufgesucht, wo die aneinander grenzenden Streifen die gleiche Schwärzung besitzen. Da die Exposi-

tionszeit überall gleich ist, zeigt die Gleichheit der Schwärzung auch Gleichheit der einwirkenden Strahlungsintensitäten an, und da die Extinktion der Normallösung im voraus für die betreffenden Wellenlängen bekannt ist, hat man damit gleichzeitig die der betreffenden Schichtdicke entsprechende Extinktion der zu untersuchenden Lösung. Diese Methode hat vor der von Henry angegebenen den Vorteil, daß man die Abweichung der betreffenden Platte von der Reziprozitätsregel nicht zu kennen braucht, und scheint schon aus diesem Grunde durchsichtiger und sicherer zu sein.

Als Lichtquelle kann man, wenn nicht komplizierte und kostspielige Funkenstrecken zur Verfügung stehen, ganz gut das kontinuierliche Band des Quecksilberspektrums (Quarzquecksilberlampe) verwenden, wobei antihalierte Platten verwendet werden müssen.

In vielen Fällen handelt es sich nur darum, die Extinktion für einzelne Wellenlängen im Ultraviolett zu messen. Die Verwendung von Thermoelementen ist für viele Laboratorien zu umständlich und ist außerdem auch für Lichtfilter ausgeschlossen, wo meistens auch sichtbares Licht durchgeht. Oftmals kann man sich dadurch helfen, daß jedesmal zwei Messungen durchgeführt werden, indem man das zweite Mal einen Chininsulfatschirm einschiebt. Die Differenz der beiden Messungen ergibt dann die ultraviolette Energie, die das Filter durchsetzt. Diese Methode führt jedoch sowohl eine Komplikation der Messungen als auch eine geringere Genauigkeit mit sich.

Vor einigen Jahren[4]) habe ich für solche Zwecke ein Fluorometer angegeben, das jedoch speziell für orientierende Energiemessungen gebaut wurde. Die damit zu erreichende Genauigkeit ist aber für Absorptionsmessungen im allgemeinen zu gering. Das im Fluorometer verwendete Prinzip, die ultraviolette Strahlung durch Fluoreszenz in sichtbare Strahlung umzuwandeln, hat aber so große Vorteile, daß ich seitdem bestrebt war, ein auf diesem Prinzip beruhendes, verbessertes Instrument zu konstruieren, das speziell für Absorptionsmessungen gebaut werden sollte, und eine entsprechend höhere Genauigkeit zulassen mußte.

Das Instrument, das im hiesigen Laboratorium seit mehreren Jahren im Gebrauch gewesen ist, besteht aus einem 16 cm hohen Blechkasten von der in Fig. 1 (wagerechter Schnitt) dargestellten Form.

a ist eine 16-kerzige Lampe für 16 Volt, die gewöhnlich mit höchstens 14 Volt (Akkumulatorenstrom) brennt. Die Spannung wird mit einem einfachen Voltmeter kontrolliert. Die Wand *b* ist

weiß gestrichen. *c* ist eine blaue Glasplatte, *d* eine Messinghülse, die für die Aufnahme des Photometerkopfes *f* bestimmt ist. Der

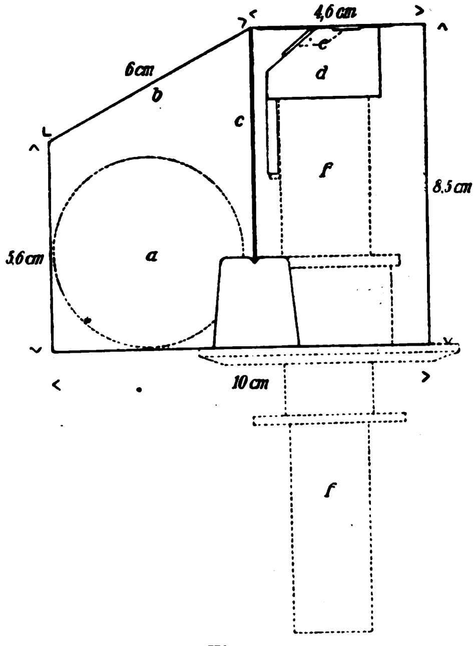


Fig. 1.

Photometerkopf wird einfach dem Polarisationsphotometer von Martens für die Messung von Plattenschwärzung entnommen. Den Öff-

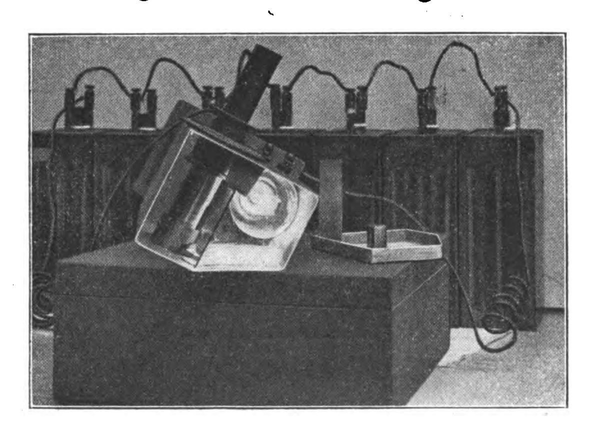


Fig. 2.

nungen im Photometerkopfe entsprechend hat die Hülse vorne zwei Löcher, die mit fluoreszierenden Glasstreifen bedeckt sind. Die Glas-

streifen sind aus einer ausfixierten Trockenplatte geschnitten, die in einer 0,1-prozentigen Lösung von Fluoreszeinnatrium (von Meister Lucius & Brüning, Höchst) gebadet wurden. Der linke Streifen

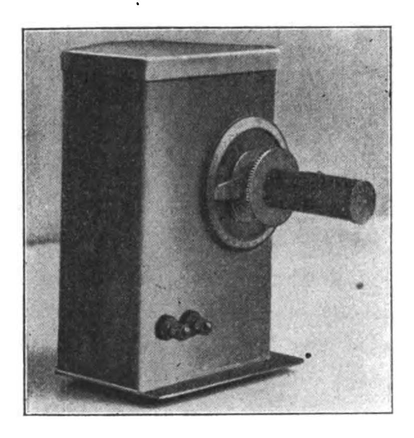


Fig. 3.

wird von der Lampe durch die blaue Glasplatte belichtet. Der rechte Streifen wird durch ein im Hintergrund des Kastens vorhandene Loch von der bei der Messung benutzten Strahlung belichtet. Die Figg. 2, 3 und 4 zeigen das Photometer von oben,

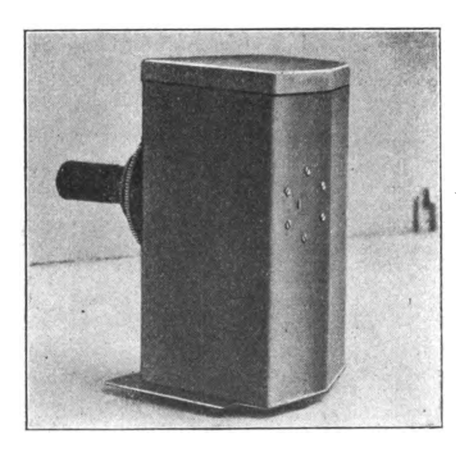


Fig. 4.

von vorn und von hinten. Auf Fig. 2 sieht man auch den Deckel, der teils mit einem lichtdichten Ventil (Erhitzung durch die Lampe), teils mit einer Feder versehen ist, die an den Photometerkopf drückt.[5])

Das Instrument wird hinter einem Spektrographen oder einem Lichtfilter in etwas gedrehter Stellung aufgestellt, damit kein direktes Licht in das Photometer eindringen kann. Die Messung wird dann genau wie gewöhnlich ausgeführt, am besten mit einer Quarzquecksilberlampe als Lichtquelle. Die Extinktion für die verwendete Wellenlänge und Schichtdicke ist bekanntlich:

$$\varepsilon = \log \mathrm{tg}^2 \alpha' - \log \mathrm{tg}^2 \alpha'';$$

wo α' den Mittelwert der für das reine Lösungsmittel abgelesenen Winkelgrößen, α'' den entsprechenden Mittelwert für die zu untersuchende Lösung bedeuten.

Die Herren Dr. Baggesgaard-Rasmussen u. Dr. E. Schreiner haben die Methode durchgeprüft. Der Erstgenannte hat die Normallösung teils nach der neuen fluorometrischen Methode, teils mit Hilfe eines Thermoelementes durchgemessen. Herr Dr. Schreiner hat sowohl die Normallösung als einige Lösungen von Kaliumnitrat und Silbernitrat nach der fluorometrischen Methode durchgemessen und darauf die letztgenannten Lösungen nach der oben beschriebenen photographischen Methode — mit p-Nitrosodimethylanilin als Normalsubstanz — durchgemessen.

Prüfung der fluorometrischen Methode.

Von

Baggesgaard-Rasmussen.

A. Messungen mit dem neuen Fluorometer.

Jede Zahl ist als Mittel von zehn Messungen gewonnen. Die mittlere Abweichung zwischen den einzelnen Messungen ist 1—2°. Die verwendete Küvette mit Wänden aus Quarz hatte eine Schichtdicke von 0,76 cm.

Wellen-länge	Abgelesene Winkel Wasser	Lösung	ε	ε für 1 cm	ε Mittel
366	48,4	72,0	0,873	1,15	1,17
	44,3	71,0	0,905	1,19	
334	74,3	79,2	0,337	0,44	0,42
	73,5	78,1	0,390	0,39	
313	50,3	68,1	0,630	0,83	0,81
	50,7	67,6	0,596	0,79	
302	58,0	74,1	0,682	0,90	0,87
	54,9	71,3	0,635	0,83	
280	67,7	82,2	0,952	1,25	1,27
	67,9	82,6	0,991	1,30	
265	60,8	80,7	1,066	1,40	1,40
	61,0	80,7	1,059	1,39	
254	65,4	79,7	0,803	1,05	1,06
	66,2	80,2	0,814	1,07	

Die Ergebnisse sind in Fig. 5 (gestrichelte Kurve) aufgezeichnet.

B. Messungen mit dem Thermoelement (von Hilger, London).

Als Meßinstrument diente ein Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske, mit Spiegelablesung und Skala. Da die Nullstellung des Instruments sich während der Messungen etwas bewegte, wurden

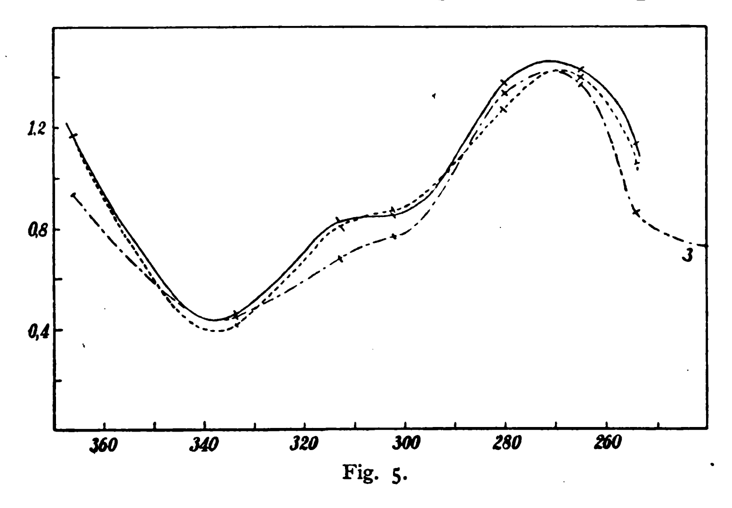


Fig. 5.

die Messungen derart vorgenommen, daß der größte Ausschlag des Galvanometers beobachtet wurde, worauf sofort verdunkelt wurde. Genau eine Minute nach der ersten Belichtung wurde dann eine

Wellen-länge	Galvanometer Wasser	Galvanometer Lösung	ε	ε Mittel	ε für 1 cm
	6,60	5,00	0,1205		
366	6,70	4,94	0,1324	0,1290	1,17
	9,03	6,63	0,1342		
	0,98	0 88	0,0467		
334	1,18	1,05	0,0507	0,0516	0,46
	1,05	0,92	0,0574		
	1,17	0,95	0,0905		
313	1,15	0,95	0,0830	0,0914	0,83
	2,74	2,16	0,1033		
	4,22	3,44	0,0887		
	5,11	4,06	0,0998		
302	4,73	3,80	0,0905	0,0931	0,85
	5,72	4,66	0,0890		
280	0,92	0,66	0,1443	0,1524	1,38
	1,36	0,94	0,1604		
265	2,13	1,47	0,1611	0,1570	1,43
	1,47	1,35	0,1528		
254	1,44	1,08	0,1250	0,1260	1,14
	2,17	1,62	0,1269		

Die Zahlen sind in Fig. 5 (ausgezogene Kurve) aufgezeichnet.

zweite vorgenommen usw. Der Ausschlag des Galvanometers nahm gewöhnlich 15—20 Sekunden in Anspruch, und das Instrument hatte auf diese Weise eine einigermaßen konstante Ruhepause zwischen den einzelnen Ablesungen. Die Ablesungen schwanken untereinander mit 0,5—1 mm. Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus je 5 gut übereinstimmenden Ablesungen. Die verwendete Küvette hatte eine Schichtdicke von 0,11 cm.

Vergleichung der fluorometrischen und der photographischen Methode.

Von

E. Schreiner.

Es wurden zwei Küvetten verwendet mit den Schichtdicken 1,04 und 0,11 cm. Der Verlust durch Reflexion und Absorption im Lösungsmittel wurde besonders bestimmt und betrug:

bei der Wellenlänge	für die Küvette 1,04 cm	für die Küvette 0,11 cm
366	0,12	0,12
313	0,11	—
280	0,11	—
254	—	0,12
	Mittelwert 0,12	

Dieser Wert ist von den gemessenen Extinktionskoeffizienten abzuziehen ($\varepsilon'_{korr.}$). Der endliche Wert ($\varepsilon_{korr.}$) wird durch Umrechnung auf die Schichtdicke 1 cm erhalten.

Die eigentlichen Messungen sind Mittel aus 3—10 Einzelablesungen.

Extinktion von 0,0004-m, p-Nitrosodimethylanilin.

Wellenlänge	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	$\varepsilon_{korr.}$
366	1,10	0,98	0,94
334	0,59	0,47	0,45
313	0,84	0,72	0,69
302	0,92	0,80	0,77
280	1,57	1,45	1,39
	1,46	1,34	1,29
265	1,54	1,42	1,37
254	1,02	0,90	0,87
240	0,88	0,76	0,73

Die Zahlen sind in Fig. 5 (Kurve 3) eingezeichnet.

Die Übereinstimmung mit den Messungen von Baggesgaard-Rasmussen ist nur bei einigen Wellenlängen zufriedenstellend.

Dabei ist aber zu bemerken, daß meine Messungen zu einem früheren Zeitpunkt gemacht wurden, wo die Arbeitsweise des neuen Fluorometers erst studiert werden mußte. Während Baggesgaard-Rasmussen sich bei seinen Messungen von einem Ultraviolettmonochromator von großer Lichtstärke (von Hilger, London) bedienen konnte, wurden meine Messungen mit einem Quarzspektrographen durchgeführt, wobei die Lichtstärke eine bedeutend geringere war. Es unterliegt deshalb keinem Zweifel, daß die von Baggesgaard-Rasmussen erhaltenen Werte die genauesten sind, was ja auch in der guten Übereinstimmung mit den thermoelektrischen Messungen seinen Ausdruck findet.

Messungen von Kalium- und Silbernitratlösungen.

Bei der fluorometrischen Messung wurde eine Küvette von 0,11 cm Schichtdicke verwendet. Die Mittelwerte sind unter Berücksichtigung des „Gewichtes" der einzelnen Messungen gewonnen. Es bedeuten: c die Normalität der Lösung, ε' und $\varepsilon'_{korr.}$ haben die gleiche Bedeutung wie oben, E' ist die auf die Normalität 1 umgerechnete Extinktion, während E außerdem auf die Schichtdicke 0,1 cm umgerechnet wurde.

Extinktion von Kaliumnitratlösungen.

Wellenlänge 313.

c	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	E'	E
1,0	0,67	0,45	0,45	0,41
0,8	0,49	0,37	0,46	0,42
0,6	0,41	0,29	0,48	0,45
0,4	0,35	0,23	0,57	0,52
				0,44

Wellenlänge 280.

c	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	E'	E
1,0	0,48	0,36	0,36	0,33
0,8	0,36	0,24	0,30	0,27
0,6	0,36	0,24	0,40	0,36
0,4	0,28	0,16	0,40	0,36
				0,32

Wellenlänge 265.

c	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	E'	E
1,0	0,40	0,28	0,28	0,25
0,8	0,28	0,16	0,20	0,18
0,6	0,21	0,09	0,15	0,14
0,4	0,20	0,08	0,20	0,18
				0,19

Wellenlänge 254.

c	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	E'	E
1,0	0,35	0,23	0,23	0,21
0,8	0,33	0,21	0,26	0,24
0,6	0,20	0,08	0,13	0,12
0,4	0,18	0,06	0,15	0,14
				0,19

Extinktion von Silbernitratlösungen.

Wellenlänge 313.

c	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	E'	E
0,8	0,61	0,49	0,61	0,55
0,6	0,61	0,49	0,82	0,75
0,4	0,33	0,21	0,53	0,48
0,3	0,30	0,18	0,60	0,55
0,2	0,23	0,11	0,55	0,50
				0,59

Wellenlänge 280.

c	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	E'	E
0,8	0,42	0,30	0,38	0,35
0,6	0,30	0,18	0,30	0,27
0,4	0,29	0,17	0,42	0,38
0,3	0,23	0,11	0,37	0,34
0,2	0,21	0,09	0,45	0,41
				0,33

Wellenlänge 265.

c	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	E'	E
0,8	0,24	0,12	0,15	0,14
0,6	0,36	0,24	0,40	0,36
0,4	0,17	0,05	0,13	0,12
0,3	0,21	0,09	0,30	0,27
0,2	0,17	0,05	0,25	0,23
0,1	0,14	0,02	0,20	0,18
				0,22

Wellenlänge 254.

c	ε'	$\varepsilon'_{korr.}$	E'	E
0,8	1,14	1,02	1,26	1,15
0,6	0,75	0,63	1,05	0,95
0,4	0,56	0,44	1,10	1,00
0,3	0,33	0,21	0,70	0,64
0,2	0,27	0,15	0,75	0.68
				0,97

Bei der photographischen Messung wurde die Schichtdicke der zu untersuchenden Lösung von 10 cm bis 1,05 cm in geometrischer Reihe (Quotient 0,925) variiert. Die Expositionszeit war überall 20 Sekunden. In den untenstehenden Tabellen sind aufgeführt 1. die Schichtdicken in Centimetern, 2. die Wellenlängen λ_1, λ_2 und λ_3, bei welchen die Schwärzungen der aneinander grenzenden

Extinktionskoeffizienten für 0,1-n Kaliumnitrat.

Schichtdicke	λ_1	λ_2	λ_3	ε_1	ε_2	ε_3
10,0	335	—	—	0,0523	—	—
9,25	335	—	—	0,0566	—	—
8,55	334,5	267	—	0,0611	0,157	—
7,91	333,3	272	261,5	0,0657	0,175	0,152
7,32	333,3	274	261	0,0709	0,190	0,157
6,77	332	276	260	0,0766	0,205	0,163
6,27	331	276,5	259	0,0828	0,220	0,165
5,78	329	278,5	258	0,0899	0,239	0,169
5,36	328	279	257,8	0,0990	0,257	0,181
5,02	328	279,5	257,5	0,106	0,275	0,194
4,63	327,8	280	257	0,114	0,298	0,204
4,28	327,5	281,5	256,9	0,123	0,321	0,220
3,97	327	282	256,3	0,133	0,344	0,234
3,67	326	284	256,1	0,145	0,367	0,252
3,39	325	286	256	0,158	0,388	0,270
3,14	325	287	256	0,171	0,412	0,291
2.90	325	288	255,5	0,185	0,437	0,315
2,68	324,7	289	255	0,201	0,463	0,334
2,48	323	290	254,5	0,221	0,487	0,356
2,30	321	291,5	254	0,242	0,506	0,380
2,12	320,5	291,5	254	0,265	0,544	0,411
1,97	320	293	253,5	0,288	0,561	0,448
1,82	319	294	253	0,317	0,588	0,472
1,69	317	296	253	0,350	0,586	0,509
1,56	316	298,5	253	0,386	0,582	0,550
1,44	315	299	253	0,424	0,619	0,597
1,33	314,5	300	253	0,459	0,650	0,645
1,23	—	—	252,5	—	—	0,695
1,14	—	—	252	—	—	0,741

Extinktionskoeffizienten für 0,1-n Silbernitrat.

Schichtdicke	λ_1	λ_2	λ_3	ε_1	ε_2	ε_3
7,7	328	—	—	0,0685	—	—
6,55	327,5	273	262	0,0805	0,213	0,186
5,57	327	274,5	260,5	0,0950	0,251	0,202
4,73	326	277	258	0,112	0,294	0,209
4,02	326,5	279	258	0,132	0,345	0,246
3,42	326	281	257,5	0,160	0,401	0,284
2,91	325,5	283	257,5	0,183	0,466	0,334
2,47	325	287	256	0,217	0,525	0,373
2,10	323	287,5	255	0,259	0,608	0,427
1,79	319	290,5	254,5	0,320	0,665	0,496
1,52	317	292,5	254	0,387	0,733	0,578
1,29	313,5	295	253,5	0,484	0,798	0,672
1,09	313	302	253	0,578	0,836	0,793
0,933	—	—	251,3	—	—	0,901
0,793	—	—	251	—	—	1,05
0,674	—	—	251	—	—	1,24
0,573	—	—	250,8	—	—	1,45
0,487	—	—	249,5	—	—	1,67

Streifen der Normallösung und der zu untersuchenden Lösung gleich waren, 3. die entsprechenden Extinktionskoeffizienten ε_1, ε_2 und ε_3.

In Fig. 6 sind die fluorometrischen Messungen für 1-n Kaliumnitrat in 0,1 cm Schichtdicke (Kreise) sowie die photographischen Messungen für 0,1-n Kaliumnitrat in 1 cm Schichtdicke (Kreuze) ein-

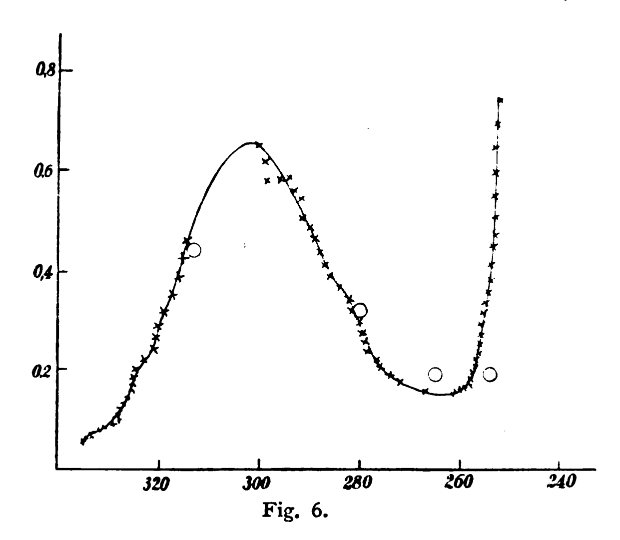


Fig. 6.

gezeichnet. Fig. 7 enthält in gleicher Weise die Messungen für Silbernitrat. Es ergibt sich hieraus, sowie aus sämtlichen fluorometrischen Messungen, daß das Gesetz von Beer erfüllt ist. Fig. 8 enthält endlich die photographisch gemessenen Kurven für 0,1-n Kaliumnitrat (gestrichelt) und 0,1-n Silbernitrat (ausgezogen).

Bemerkungen zu den vorstehenden Messungen.

Von

Chr. Winther.

In den letzten Jahren hat namentlich V. Henri[6]) wiederholt darauf hingewiesen, daß die bisher übliche Hartleysche Methode zur qualitativen photographischen Absorptionsuntersuchung zu ungenau ist, um daraus irgendwelche quantitativen Schlüsse zu ziehen. Auch hier liegt ein Fall vor, wo die quantitative Messung zu anderen Ergebnissen führt als die qualitative Untersuchung. Eine even-

tuelle Ungenauigkeit in den Messungen des p-Nitrosodimethylanilins ist natürlich beim Vergleich der beiden Nitrate ohne Belang, da ja hier die gleichen Werte in beiden Fällen benutzt werden.

Die Absorptionsspektren der Nitrate sind wiederholt qualitativ untersucht worden.[7]) Was besonders die Nitrate von Kalium und Silber betrifft, so hat Schaefer[8]) gefunden, daß das Gesetz von

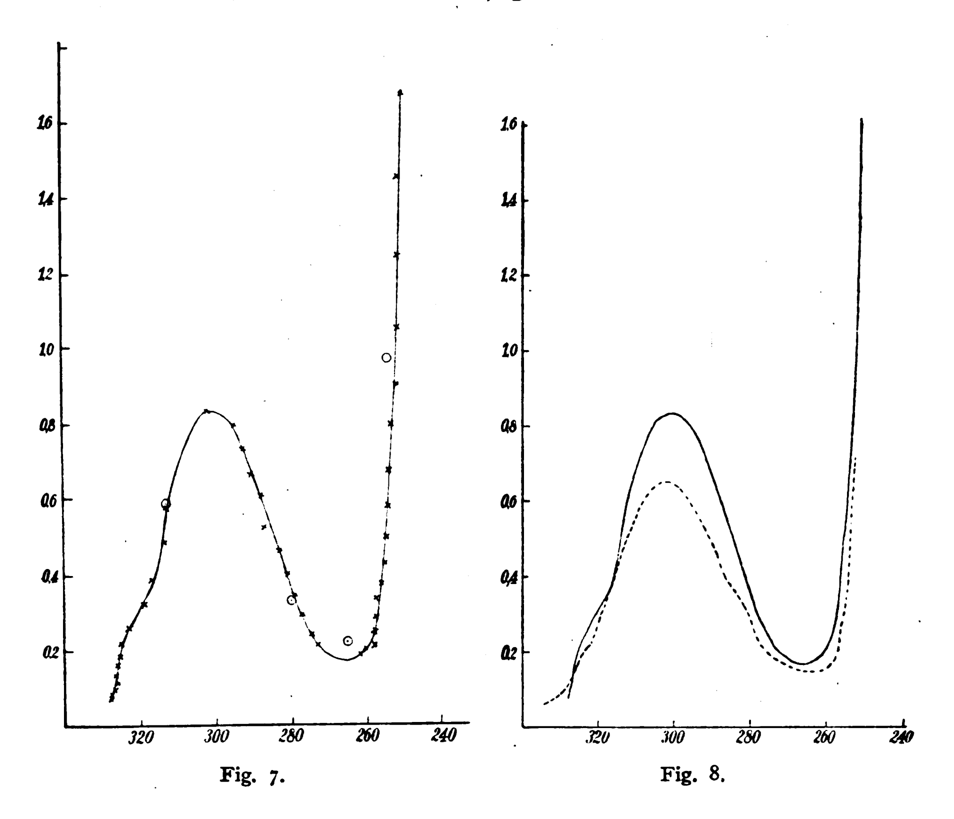


Fig. 7.

Fig. 8.

Beer für das erstere gültig ist, für das letztere dagegen nicht. Der Vergleich der oben angeführten fluorometrischen und photographischen Messungen zeigt aber in dieser Hinsicht keinen Unterschied zwischen den beiden Nitraten (siehe Fig. 8).

Aus den Untersuchungen von Schaefer[9]) ergeben sich die in Fig. 9 aufgezeichneten Kurven für 0,2-n Lösungen von Kaliumnitrat (gestrichelt) und Silbernitrat (ausgezogen). Beim Vergleich mit Fig. 8 sieht man, daß der Unterschied der beiden Nitrate durch die qualitative Methode nur sehr ungenau zum Vorschein kommt.

Die Stellung des Absorptionsmaximums läßt sich durch die quantitative Methode viel genauer feststellen, als durch die qualitative. Die Messungen von Dr. Schreiner zeigen dann auch, daß das Maximum für Silbernitrat im Vergleich mit Kaliumnitrat ungefähr 4 $\mu\mu$ gegen die kürzeren Wellen hin verschoben ist. Zudem ist die Extinktion des Silbernitrats im Maximum etwas größer als die des Kaliumnitrats, während die beiden Salze im Absorptionsminimum

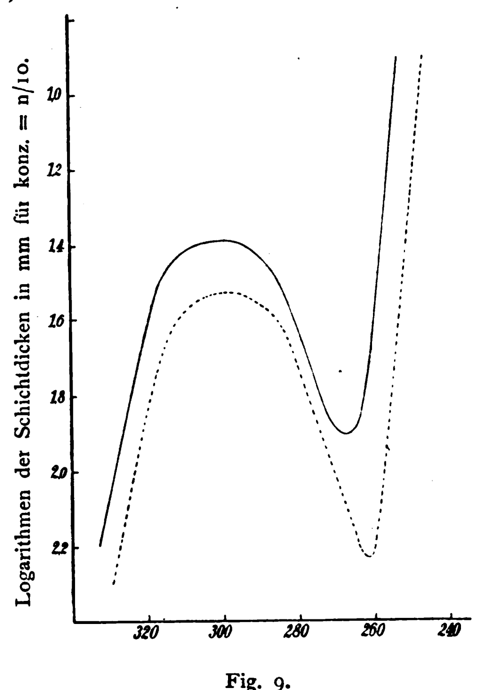


Fig. 9.

die gleiche Extinktion besitzen. Dieses Verhalten kommt in der qualitativen Untersuchung gar nicht zum Vorschein oder wird direkt falsch ausgedrückt.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die quantitative Messung nach der Methode von Merton durchführbar ist, wäre es zu wünschen, daß überhaupt keine qualitative photographische Absorptionsuntersuchungen mehr ausgeführt würden.

Resultate dieser Arbeit.

1. Die Methode von Merton zur quantitativen photographischen Absorptionsmessung wurde auch für Ultraviolett brauchbar gemacht.

2. Ein verbessertes Fluorometer wurde für Extinktionsmessungen einzelner Wellenlängen konstruiert.

3. Die Brauchbarkeit des Instruments wurde durch thermoelektrische Messungen kontrolliert.

4. Die quantitative photographische Methode wurde für die Untersuchung von Kaliumnitrat und Silbernitrat benutzt, wobei verschiedene Unterschiede von den durch qualitative Beobachtungen erhaltenen Resultaten hervortraten.

Literatur.

1) J. Bielecki und V. Henri, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**. 2819. 1912; V. Henri, Études de Photochimie, S. 4, 1919; J. Lifschitz, Zeitschr. f. wiss Phot. **16**. 140. 1916.

2) Merton, Journ. chem. Soc. **103**. 124. 1913.

3) Noch besser ist wahrscheinlich eine Kombination von p-Nitrosodimethylanilin und Aesculin. Die Brauchbarkeit dieser Kombination wird jetzt im hiesigen Laboratorium untersucht.

4) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**. 389. 1913.

5) Das Instrument wird (ohne Photometerkopf) vom Mechaniker des hiesigen Laboratoriums geliefert.

6) V. Henri, Études de Photochimie 1919.

7) Literatur bei K. Schaefer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**. 212. 1910.

8) K. Schaefer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**. 212. 1910; **17**, 193. 1918.

9) K. Schaefer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **17**. 198; S. 259 (Fig. 10); 264 (Fig. 13).

Kopenhagen, Januar 1922.

(Eingegangen am 9. Februar 1922.)

Beiträge zur Kenntnis chemischer Aktinometer.

Von

A. Benrath, E. Hess und A. Obladen.

Aktinometer sind Apparate, die man zur Messung der chemischen Wirksamkeit einer Lichtquelle benutzt. Wollte man deren gesamte Lichtintensität messen, so müßte man ein lichtempfindliches System wählen, welches von allen Lichtstrahlen gleichmäßig affiziert würde, was sich praktisch nicht ermöglichen läßt, da in den meisten Fällen nur die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen wirksam sind. Nur wenige Systeme reagieren auch auf die grünen, gelben und roten Strahlen. Zwei beliebige Lichtquellen lassen sich also mit Hilfe eines chemischen Aktinometers nicht ohne weiteres vergleichen.

Einfacher scheinen die Verhältnisse zu liegen, wenn man bei klimatologischen Forschungen die chemische Wirksamkeit des Sonnenlichtes zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten feststellen will. Da nämlich der von der Sonne ausgehende Strahlenkomplex konstant zusammengesetzt ist, so kann man einen Schluß auf die Gesamtstrahlung ziehen, wenn man die Wirksamkeit einer Strahlenart festgestellt hat. Aber auch diese Annahme hat nur beschränkte Gültigkeit, weil Trübungen der Atmosphäre die kurzwelligen Strahlen in viel stärkerem Maße zurückhalten als die langwelligen. Diese unkontrollierbaren Beeinflussungen muß man also zunächst bei der aktinometrischen Erforschung des photochemischen Klimas in den Kauf nehmen.

Von den zahlreichen Aktinometern, die seit de Saussures grundlegenden Arbeiten konstruiert worden sind, haben sich zu Serienmessungen besonders drei bewährt, nämlich das Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalat-Aktinometer, das Oxalsäureaktinometer und das Eisenchloridaktinometer.

Mit der Mischung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat, der Ederschen Lösung, arbeitete Sebelien[1]) mit der durch Uranylacetat sensibilisierten Oxalsäurelösung stellten Freer und Gibbs[2]) ausgedehnte Versuche an. Das Eisenchloridaktinometer ist von Benrath[3]) angegeben worden. Es beruht auf der Entfärbung einer methylalkoholischen Ferrichloridlösung, deren Konzentrationsände-

[1]) Chemikerzeitung **28.** 1258. 1904.

[2]) 8. Intern. Kongr. f. angew. Chem. New York. **20.** 153. 1912.

[3]) Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk., chem. Abt., 18. Mai **1914.**

rung mit Hilfe des Autenrieth-Königsbergerschen Kolorimeters bestimmt wird.

Im Jahre 1912 wurden folgende Versuche in Königsberg (Pr.) ausgeführt. In zwei gleich weiten Reagensröhrchen aus Quarz wurden je 10 ccm einer Lösung von 65 g Ferrichlorid in 1000 ccm Methylalkohol belichtet. Das eine Röhrchen war von einem Mantel aus Glas, das andere von einem gleich weiten und gleich dicken aus Quarz umgeben. Die Belichtung dauerte je einen Tag.

Die Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben, in welcher die über den einzelnen Vertikalreihen stehenden Buchstaben folgende Bedeutung haben:

a = am Kolorimeter abgelesener Teilstrich für die in Quarz belichtete Lösung,

b = Teilstrich für die in Glas belichtete Lösung,

$c = \frac{a-b}{a} \cdot 100$ = Verhältnis der durch Glas verursachten Verminderung der Wirkung zu der in Quarz beobachteten Wirkung, ausgedrückt in Prozenten,

d = Belichtungszeit in Minuten,

$e = \frac{a \cdot 100}{d}$ = Wirkung in Quarz pro 100 Minuten.

1912 Datum	a	b	c	d	e	c/e
April 29	93,3	87,3	6,59	881	0,821	8,01
30	54,0	51,6	4,80	885	0,610	7,87
Mai 1	101,3	93,0	8,20	889	1,140	7,19
2	93,7	85,7	8,52	893	1,050	8,12
3	87,0	80,5	7,47	897	0,970	7,70
4	63,3	59,0	6,79	900	0,703	9,66
5	77,0	71,0	7,79	904	0,852	9,14
6	62,0	58,7	5,48	908	0,683	8,03
7	87,7	81,0	7,64	911	0,963	9,94
8	108,0	99,0	8,33	914	1,181	7,05
10	42,0	40,0	4,76	917	0,453	10,51
11	69,0	65,0	5,80	921	0,746	7,77
12	53,3	51,0	4,31	925	0,574	7,50
13	62,5	59,5	4,80	928	0,678	7,08
14	76,3	71,0	6,95	931	0,818	8,50
15	98,0	89,7	8,47	933	1,040	8,15
16	107,7	97,0	9,93	939	1,150	8,63
17	96,7	90,0	6,93	942	1,020	6,79
18	87,0	81,0	6,90	946	0,920	7,50
20	111,3	100,0	10,16	949	1,169	8,69
21	56,0	52,7	5,93	952	0,568	10,12
22	104,0	94,0	9,62	955	1,085	8,87
23	68,0	64,0	5,88	961	0,708	8,31
24	46,3	44,3	4,32	964	0,480	8,99
30	54,3	51,3	5,53	978	0,555	9,78
31	41,0	39,0	4,88	981	0,418	11,67
		Mittel	6,79		0,822	8,22

1912 Datum	a	b	c	d	e	c/e
Juni 1	43,0	41,0	4,65	983	0,437	10,64
2	98,3	90,0	8,44	985	1,063	7,94
3	52,7	50,0	5,12	987	0,534	9,59
4	88,0	82,3	6,48	989	0,890	7,28
5	89,3	80,0	10,17	991	0,901	11,26
6	79,7	75,3	5,52	993	0,803	6,87
7	96,7	86,6	10,44	995	0,972	10,74
8	106,0	94,3	10,04	996	1,064	10,37
9	72,3	68,0	5,95	997	0,724	8,22
10	105,0	97,0	7,62	998	1,048	7,27
11	74,3	69,0	7,13	999	0,743	9,60
12	54,3	51,3	5,48	1000	0,547	10,02
13	50,5	48,0	4,95	1001	0,505	9,80
14	62,0	58,3	5,97	1002	0,620	9,63
15	56,2	53,1	5,52	1002	0,562	9,82
16	62,7	59,8	4,63	1003	0,625	7,40
17	62,0	58,5	5,65	1004	0,618	9,14
18	67,0	62,0	7,46	1004	0,668	11,17
19	91,8	84,8	7,63	1005	0,915	8,34
20	86,5	79,8	7,75	1005	0,861	9,00
21	91,7	85,2	7,09	974	0,913	7,76
22	92,8	84,3	9,16	974	0,953	9,62
23	84,0	78,0	7,14	974	0,863	8,28
24	77,8	72,2	7,20	973	0,800	9,00
25	101,0	93,2	7,73	973	1,038	7,44
26	97,5	88,7	8,91	973	1,002	8,89
27	86,5	78,5	9,25	989	0,875	10,58
28	100,5	91,8	8,66	972	1,034	8,38
29	112,3	103,3	7,92	972	1,156	6,93
		Mittel	7,26		0,819	8,65

1912 Datum	a	b	c	d	e	c/e
Juli 1	82,2	77,0	6,33	971	0,847	7,47
3	50,8	48,8	3,94	968	0,525	7,50
4	75,0	68,0	9,33	966	0,776	12,01
9	101,9	93,5	8,40	963	1,061	7,93
10	90,0	81,3	9,67	959	0,939	10,30
11	98,5	90,0	8,63	957	1,029	8,39
12	92,0	87,0	5,44	925	0,995	5,46
13	89,0	82,0	7,86	900	0,989	7,95
14	120,0	110,0	8,33	1190	1,008	8,27
15	90,8	84,0	7,49	921	0,986	7,60
16	92,0	84,5	8,15	948	0,946	8,40
17	93,0	86,0	7,53	946	0,985	7,64
18	97,0	90,0	7,22	943	1,029	7,02
19	90,0	83,0	7,78	940	0,957	8,13
20	96,0	87,0	9,37	937	1,024	9,15
21	100,0	92,0	8,00	934	1,071	7,47
22	98,0	90,0	8,13	931	1,053	7,76
23	93,5	84,5	9,52	927	1,028	9,27
24	93,5	84,0	10,16	894	1,046	9,71
		Mittel	7,96		0,963	8,37

Da Quarz nur wenige der wirksamen Strahlen absorbiert, so kann *e* als Maß für die gesamte Strahlungsintensität angesehen werden. Die Gesamtintensität ist aber abhängig von dem Grade der Bewölkung, dem Staub- und Rauchgehalt der Luft usw.

Wäre die schwächende Wirkung dieser Faktoren für alle Strahlengattungen gleichgroß, so müßte *c* eine Konstante sein. Dies ist aber nicht der Fall, denn die Werte von *c* schwanken zwischen 4 und 10. Vergleicht man nun *c* mit *e*, so erkennt man, daß innerhalb gewisser Grenzen diese Werte einander proportional schwanken, daß also das Glas verhältnismäßig um so mehr von Quarz durchgelassene wirksame Strahlen absorbiert, je heller der Tag ist, und daß an trüben Tagen verhältnismäßig mehr kurzwellige als langwellige Strahlen absorbiert werden.

Die Konstanz des Verhältnisses c/e ist tatsächlich bedeutend besser als die von *c*, wenn auch der Wert noch zwischen 7 und 11 um das Mittel 8,5 schwankt.

Vergleichung der drei Aktinometer.

1. Sebeliens Aktinometer.

Zur Herstellung der Ederschen Lösung wurden 50 g Sublimat und 40 g Ammoniumoxalat jedes in einem Liter Wasser aufgelöst. Das Belichtungsgefäß war, genau nach Sebeliens Angabe, eine geschwärzte Kristallisierschale, die mit einem außen übergreifenden Blechdeckel versehen war, der eine quadratische Öffnung von 1,5 cm Seitenlänge besaß. Kurz vor der Exposition wurden 70 ccm der Ammoniumoxalatlösung mit 35 ccm der Sublimatlösung gemischt, und dieses Gemisch einen Tag lang auf dem Dache des chemischen Instituts belichtet. Der dabei entstandene Niederschlag wurde schnell auf einem Platinneubauertiegel abfiltriert, bei 105° getrocknet und gewogen.

2. Das Oxalsäure-Uranylacetat-Aktinometer.

Nach den Angaben von Freer und Gibbs wurde in einem Erlenmeyerkolben, der 300 ccm faßte, täglich ein Gemisch von 30 ccm zehnprozentiger Oxalsäurelösung, 10 ccm einprozentiger Uranylacetatlösung und 120 ccm Wasser dem Tageslicht ausgesetzt.

Die nach eintägiger Belichtung zurückbleibende Oxalsäure wurde mit $^1/_1$-n. Kaliumpermanganatlösung titriert.

3. Das Eisenchloridaktinometer.

Die Ferrichloridlösung wurde so gewählt, daß 10 ccm, in einem Reagensglase belichtet, auch an den hellsten Tagen nicht völlig entfärbt wurden. Da Methylalkohol schwer zu beschaffen war, so wurde Äthylalkohol verwendet, und zwar wurden 97,5 g Ferrichlorid in 1000 ccm Alkohol aufgelöst. Der Keil des Kolorimeters wurde mit der Ausgangslösung beschickt, im Dunkeln aufbewahrt und nur zu den Ablesungen hervorgeholt. Der Keil wurde mit Lösungen bekannten Gehaltes geeicht. Dem Gesamtgehalt der Lösung entsprachen 126 Teilstriche, die Eichkurve konnte als Gerade angesehen werden.

Die Ergebnisse der mit den drei Aktinometern angestellten Versuche sind in folgender Tabelle wiedergegeben. Es bedeuten die Zahlen der ersten Kolumne das Datum des Versuches, a die Menge des abgeschiedenen Kalomels, b die Menge umgesetzter Oxalsäure, c die Menge reduzierten Eisenchlorids pro Tag in Gramm. x gibt das Verhältnis des reduzierten Eisenchlorids zu der zersetzten Oxalsäure, y das Verhältnis des reduzierten Eisenchlorids zu dem ausgefällten Kalomel.

Das Eisenchlorid- und das Oxalsäureaktinometer geben also gut überstimmende Werte, während sich bei den Versuchen mit der Ederschen Lösung bedeutende Schwankungen zeigen. Diese hat schon Sebelien bei Parallelversuchen beobachtet und auf den Einfluß von „unsichtbaren Wolken in der Atmosphäre, Mikroorganismen, Luftinseln von verschiedener Temperatur und verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt" zurückgeführt. Tatsächlich aber finden sie in Sebeliens Versuchsanordnung ihre Erklärung.

Zunächst wurden in vier völlig gleichartig hergerichteten und beschickten Schalen Parallelversuche angestellt, indem die vier nahe beieinander stehenden Schalen dieselbe Zeit belichtet wurden. Dabei wurden folgende Mengen Kalomel ausgeschieden:

	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV
Schale I	0,3359 g	0,2174 g	0,0919 g	0,1307 g
„ II	0,2712	0,1749	0,1021	0,1478
„ III	0,3526	0,2594	0,0866	0,1503
„ IV	0,2870	0,2016	0,1092	0,1401

Die beträchtlichen Unterschiede, welche die bei den verschiedenen Versuchen ermittelten Werte aufweisen, lassen sich nicht auf Wägungsfehler zurückführen. Sie lassen sich aber leicht er-

Datum	*a*	*b*	*c*	*x*	*y*
28. 6. 20	0,7070	0,3553	0,9288	2,61	1,32
30. 6. 20	0,6856	0,3487	0,9358	2,68	1,37
1. 7. 20	0,7692	0,3398	0,9015	2,65	1,17
7. 7. 20	0,6915	0,3099	0,8409	2,71	1,22
8. 7. 20	0,3767	0,3288	0,8941	2,72	2,37
9. 7. 20	0,6612	0,3529	0,9189	2,60	1,39
12. 7. 20	0,8917	0,3610	0,9311	2,58	1,04
13. 7. 20	0,8282	0,3541	0,9341	2,64	1,13
14. 7. 20	0,9925	0,3709	0,9485	2,58	0,96
15. 7. 20	0,8534	0,3544	0,9299	2,63	1.09
16. 7. 20	0,7652	0,3646	0,9460	2,59	1,24
20. 7. 20	0,9397	0,3916	0,9576	2,58	1,02
21. 7. 20	0,8793	0,3483	0,9226	2,65	1,05
9. 11. 20	0,1780	0,2204	0,5850	2,65	3,29
10. 11. 20	0,3515	0,2295	0,5896	2,57	1,68
11. 11. 20	0,0924	0,0517	0,1365	2,64	1,50
12. 11. 20	0,6172	0,2503	0,6343	2,53	1,03
15. 11. 20	0,3057	0,1688	0,4423	2,62	1,45
18. 11. 20	0,3691	0,1774	0,4680	2,64	1,27
19. 11. 20	0,4318	0,2025	0,5411	2,67	1,25
22. 11. 20	0,3402	0,2294	0,5996	2,61	1,76
23. 11. 20	0,2189	0,1412	0,3700	2,62	1,69
24. 11. 20	0,2215	0,1233	0,3273	2,66	1,48
25. 11. 20	0,1844	0,0886	0,2311	2,61	1,12
26. 11. 20	0,4325	0,1561	0,3996	2,56	0,92
30. 11. 20	0,2513	0,0813	0,2096	2,58	0,83
6. 12. 20	0,2085	0,0892	0,2326	2,60	1,12
7. 12. 20	0,1708	0,0707	0,1853	2,62	1,09
9. 12. 20	0,1098	0,0571	0,1365	2,64	1,24
13. 12. 20	0,0408	0,0409	0,1072	2,62	2,63
17. 1. 21	0,2330	0,0584	0,1533	2,63	0,66
20. 1. 21	0,1618	0,0531	0,1378	2,59	0,85
21. 1. 21	0,2015	0,0465	0,1219	2,63	0,6
25. 1. 21	0,0996	0,0460	0,1224	2,66	1,23
28. 1. 21	0,1170	0,0617	0,1629	2,63	1,39
31. 1. 21	0,2577	0,0930	0,2437	2,62	0,95
1. 2. 21	0,2084	0,0688	0,1803	2,62	0,87
2. 2. 21	0,1523	0,0676	0,1778	2,63	1,17
3. 2. 21	0,1087	0,0525	0,1365	2,60	1,26
7. 2. 21	0,1543	0,0610	0,1608	2,64	1,04
8. 2. 21	0,2762	0,0852	0,2242	2,63	0,8
9. 2. 21	0,0914	0,0645	0,1665	2,58	1,82
12. 2. 21	0,1833	0,0739	0,1936	2,62	1,06

klären, wenn man bedenkt, daß das durch die kleine Öffnung des Deckels einfallende Licht nur eine kleine Stelle der Flüssigkeitsoberfläche bestrahlt, so daß sich unter dieser Stelle rasch alles Kalomel ausscheidet. Ist dies geschehen, dann diffundiert von den Seiten her in unkontrollierbarer Weise unzersetztes Quecksilberchlorid in die Reaktionszone hinein, wodurch die Unregelmäßigkeiten hervorgerufen werden.

Man kann also erwarten, daß wenn man zwei Schalen gleichzeitig dieselbe Zeit belichtet und Schale I ruhig stehen läßt, Schale II dagegen von Zeit zu Zeit durchrührt, in der letzteren mehr Kalomel als in der ersteren abgeschieden wird:

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Schale I	0,4125 g	0,5690 g	0,3460 g
„ II	0,4405	0,7104	0,3984
Differenz	0,0380	0,1414	0,0524

Nur wenn man die ganze Oberfläche der Schalen belichtet erhält man übereinstimmende Werte. Dann aber ist das System für lange andauernde Versuche zu empfindlich, so daß sich nach kurzer Zeit selbst die konzentrierteste Sublimatlösung erschöpft. Da außerdem der Temperaturkoeffizient der Ederschen Lösung beträchtlich, nämlich = 1,2 ist, so kann man den Schluß ziehen, daß zwar die von Sebelien ermittelten Werte für die chemische Wirksamkeit des Sonnenlichtes in den verschiedenen Monaten ihrer Größenordnung nach einigermaßen richtig sind, daß aber infolge der fehlerhaften Versuchsanordnung die Abweichungen von den richtigen Zahlen die erlaubten Versuchsfehler bei weitem übertreffen. Wenn man außerdem berücksichtigt, daß das Aufsammeln und Wägen des Niederschlages unbequem und zeitraubend ist, so wird man nicht fehl gehen, wenn man die Sebeliensche Methode als für Serienmessungen unzweckmäßig erklärt.

Prüfung des Eisenchloridaktinometers.

Daß in verdünnten Lösungen die Menge reduzierten Eisenchlorids der aufgenommenen Lichtmenge proportional wächst, ist in ausreichender Weise[1]) gezeigt worden. Für die bei den oben ausgeführten Versuchen angewandten Verdünnungen trifft diese einfache Beziehung noch zu. Als aber die Frage auftauchte, ob man mit Hilfe des Eisenchloridaktinometers auch die chemische Helligkeit nicht nur eines einzelnen Tages, sondern auch einer Woche oder sogar eines Monats bestimmen könne, ohne die Lösung zu erneuern, mußte festgestellt werden, welchen Einfluß große Konzentrationen des Eisenchlorids, des Reduktionsmittels und der Reaktionsprodukte, besonders Ferrochlorid und Chlorwasserstoff,

[1]) Benrath, Journ. pr. Chem. **80**. 283. 1909.

auf den Fortgang der Reaktion ausüben. Daran schloß sich dann die Untersuchung des Einflusses von Elektrolyten im allgemeinen auf die Reduktion der Eisensalze an.

Weinsäure als Reduktionsmittel.

Da die meisten in Betracht kommenden Salze sich nicht in Alkohol auflösen, so wurden wäßrige Lösungen verwendet, und als Reduktionsmittel Weinsäure oder Milchsäure genommen. Bei den nächsten Versuchen wurden gleichzeitig eine Anzahl von Reagensgläsern, die alle aus demselben Glasrohr geblasen waren, mit den Versuchslösungen beschickt und dieselbe Zeit dem Tageslicht ausgesetzt. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Versuch unterbrochen wurde, bevor eins der Gläser entfärbt war.

Die Eisenchloridlösung war 10 prozentig, von ihr wurden immer 5 ccm verwendet. Tabelle 1 zeigt den Einfluß der Weinsäurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. *a* bedeutet die Menge 20 prozentiger Weinsäure in Kubikzentimetern, *b* die Menge Wasser, die zugesetzt wurde, damit das Volumen der Flüssigkeit immer 20 ccm betrug, *c* der am Kolorimeter abgelesene Teilstrich, *d* die Menge des nicht reduzierten Eisenchlorids in Gramm.

Tabelle 1.

a	*b*	*c*	*d*
1	14	110	0,031
3	12	112	0,034
5	10	112	0,034
7	8	110	0,031
9	6	109	0,030
11	4	110	0,031
13	2	110	0,031
15	0	110	0,031

Die Konzentration der Weinsäure ist also ohne Einfluß.

Die Tabellen 2 bis 9 geben den Einfluß von Chloriden auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Eisenchlorids durch Weinsäure. Die Eisenchloridlösung war teils 10 prozentig, teils 7,54 prozentig, die Weinsäurelösung 5 prozentig. Von ersterer wurden immer 8 ccm, von letzterer 3 ccm verwendet. Die Konzentration der Chloridlösungen ist über jeder Tabelle besonders vermerkt. *a* bedeutet die Anzahl von Kubikzentimetern der zugesetzten Chloridlösung, *b* die Anzahl von Kubikzentimetern Wasser, die zugesetzt wurden, damit das Gemisch immer 19 ccm betrug, *c* die am Ko-

lorimeter abgelesenen Teilstriche, *d* die Menge des nach der Belichtung noch vorhandenen Ferrisalzes in Gramm, *e* die Menge reduzierten Ferrisalzes, *f* die Menge Ferrisalz, die bei Zusatz je eines weiteren Kubikzentimeters der Elektrolytlösung weniger reduziert wird.

Tabelle 2.

Chlorwasserstoff 8,55 normal. Eisenchlorid 7,54 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	120	0,0301	0,573	—
1	7	70	0,271	0,332	0,241
2	6	65	0,296	0,308	0,133
3	5	60	0,320	0,284	0,094
4	4	53	0,353	0,250	0,081
5	3	50	0,365	0,238	0,067
6	2	45	0,389	0,214	0,060
7	1	42	0,404	0,199	0,054

Der Chlorwasserstoff verzögert also die Reaktion, und zwar in geringerer Konzentration verhältnismäßig viel stärker als in größerer, so daß die Verzögerung mit fortschreitendem Zusatz sich nahezu im Logarithmus ändert.

Tabelle 3.

Chlornatrium 20 proz. Eisenchlorid 7,54 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	120	0,030	0,573	—
1	7	115	0,057	0,546	0,027
2	6	105	0,106	0,498	0,038
3	5	100	0,130	0,474	0,033
4	4	87	0,193	0,410	0,041
5	3	77	0,241	0,362	0,035
6	2	70	0,271	0,332	0,034

Tabelle 4.

Chlorkalium 20 proz. Eisenchlorid 10 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	115	0,078	0,741	—
1	7	108	0,123	0,696	0,045
2	6	106	0,135	0,684	0,029
3	5	98	0,188	0,632	0,036
4	4	96	0,201	0,619	0,031
5	3	94	0,217	0,602	0,028
6	2	88	0,254	0,565	0,029
7	1	81	0,299	0,520	0,032

Tabelle 5.

Chlorammonium 21 proz. Eisenchlorid 10 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	68	0,381	0,438	—
1	7	63	0,414	0,406	0,032
2	6	60	0,434	0,385	0,027
3	5	55	0,456	0,363	0,025
4	4	50	0,506	0,314	0,031
5	3	45	0,528	0,291	0,029
6	2	35	0,602	0,217	0,038
7	1	25	0,660	0,160	0,04

Tabelle 6.

Chlorlithium 20 proz. Eisenchlorid 10 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	84	0,279	0,541	—
1	7	80	0,303	0,516	0,025
2	6	73	0,350	0,470	0,035
3	5	70	0,369	0,451	0,030
4	4	68	0,381	0,438	0,026
5	3	64	0,410	0,410	0,026
6	2	60	0,434	0,385	0,026
7	1	54	0,471	0,348	0,027

Tabelle 7.

Chlorbarium 20 proz. Eisenchlorid 10 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	100	0,176	0,643	—
1	7	97	0,197	0,623	0,020
2	6	94	0,217	0,602	0,021
3	5	90	0,242	0,578	0,022
4	4	82	0,295	0,524	0,030
5	3	78	0,320	0,500	0,029
6	2	73	0,350	0,469	0,029
7	1	65	0,401	0,418	0,032

Tabelle 8.

Chlorcalcium 20 proz. Eisenchlorid 5,85 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	75	0,192	0,276	—
1	7	70	0,211	0,258	0,018
2	6	68	0,218	0,250	0,013
3	5	65	0,229	0,239	0,012
4	4	62	0,241	0.227	0,012
5	3	60	0,248	0,220	0,011
6	2	55	0,261	0,207	0,012
7	1	50	0,283	0,185	0,013

Tabelle 9.

Chlorstrontium 20 proz. Eisenchlorid 5,85 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	113	0,052	0,417	—
1	7	111	0,059	0,410	0,007
2	6	110	0,063	0,405	0,006
3	5	105	0,082	0,386	0,010
4	4	100	0,101	0,368	0,012
5	3	98	0,108	0,360	0,011
6	2	95	0,117	0,351	0,011
7	1	92	0,129	0,339	0,011

Chloride verzögern also die Reduktion des Eisenchlorids proportional ihrer Konzentration.

Um festzustellen, in welcher Weise diese Verzögerung von der Natur der Salze abhängt, wurden 8 ccm 7,55 prozentiger Eisenchloridlösung mit 3 ccm 5 prozentiger Weinsäurelösung mit 5 ccm Wasser bzw. $^1/_1$-normaler Lösung der Salze versetzt. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 10.

Zusatz	Skalenteile	Noch vorh. $FeCl_3$
H_2O	95	0,189 g
NaCl	80	0,280
KCl	80	0,280
LiCl	80	0,280
NH_4Cl	80	0,280
$\frac{BaCl_2}{2}$	80	0,280
$\frac{SrCl_2}{2}$	80	0,280
$\frac{CaCl_2}{2}$	80	0,280

Äquivalente Lösungen verzögern also die Reaktion um genau denselben Betrag.

Schließlich wurde noch gezeigt, daß die Chloride nicht als Lichtfilter wirken, indem die Reagensgläser, welche die reagierende Lösung enthielten, genau zentriert in aus demselben Glasrohr geblasene weitere Reagensgläser hineingesteckt wurden, so daß in den Mantelraum reines Wasser und die Chloridlösungen hineingegossen werden konnten. Es ließ sich nachweisen, daß die Salzlösungen, einschließlich Ferrochlorid, die Reaktion nicht anders als reines

Wasser beeinflussen, daß also die Wirkung der Chloride nicht photochemisch, sondern rein chemisch vor sich geht.

Milchsäure als Reduktionsmittel.

Die Eisenchloridlösung war 5,85 prozentig, die Milchsäurelösung 0,775 normal. Je 5 ccm der Eisenchloridlösung wurden mit 1 bis 15 ccm Milchsäurelösung versetzt und mit Wasser bis auf 20 ccm aufgefüllt.

Nach gleich lange andauerndem Belichten waren alle Röhrchen gleichmäßig entfärbt. Die Konzentration der Milchsäure ist also auf den Reaktionsverlauf ohne Einfluß.

Tabelle 11.

Einfluß 5 proz. Calciumlaktatlösung. Milchsäure als Reduktionsmittel.
Eisenchlorid 5,85 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	65	0,229	0,239	—
1	7	50	0,283	0,186	0,053
2	6	45	0,302	0,167	0,036
3	5	40	0,321	0,148	0,030
4	4	33	0,346	0,123	0,029
5	3	25	0,377	0,092	0,030
6	2	18	0,403	0,066	0,029
7	1	15	0,412	0,057	0,026

Da ein Überschuß von Milchsäure die Reduktion des Ferrichlorids nicht beeinflußt, Calciumlaktat sie aber stark verzögert, so erkennt man deutlich, daß die Verzögerung eine typische Elektrolytwirkung ist.

Versuche mit Ferriammoniumsulfat.

Weinsäure als Reduktionsmittel, Zusatz von Tartraten.

Beim Auffüllen der Gläser zeigte sich, daß die Farbe sich mit wechselndem Tartratgehalt verändert. Beim Belichten färben sich die Flüssigkeiten dunkler, und zwar um so stärker, je konzentrierter die Tartratlösung ist. Sie entfärben sich erst, wenn alles Eisensalz reduziert ist. So kann man zwar erkennen, daß die zugesetzten Tartrate die Reaktion verzögern, kolorimetrisch aber läßt sich diese Wirkung nicht zahlenmäßig feststellen. Ohne Wirkung auf die Farbe der Lösung ist aber der Zusatz von Sulfaten, so daß deren Einfluß auf die Reaktion geprüft werden konnte. Um aber diese

Komplikationen zu vermeiden, wurde zunächst Milchsäure als Reduktionsmittel gewählt.

Milchsäure als Reduktionsmittel. Zusatz von Sulfaten.

Tabelle 12.

Natriumsulfat 10 proz. Ferriammoniumsulfat 9,58 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	104	0,147	0,670	—
1	7	100	0,176	0,641	0,029
2	6	95	0,204	0,613	0,029
3	5	92	0,225	0,592	0,026
4	4	89	0,245	0,562	0,027
5	3	86	0,266	0,551	0,024
6	2	82	0,294	0,523	0,025
7	1	78	0,319	0,498	0,024

Tabelle 13.

Kaliumsulfat 8 proz. Ferriammoniumsulfat 9,58 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	110	0,110	0,707	—
1	7	108	0,125	0,692	0,015
2	6	104	0,147	0,670	0,019
3	5	100	0,176	0,641	0,022
4	4	95	0,205	0,612	0,024
5	3	92	0,225	0,592	0,023
6	2	88	0,236	0,581	0,021
7	1	80	0,302	0,515	0,023

Tabelle 14.

Ammoniumsulfat 33 proz. Ferriammoniumsulfat 10,2 proz.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0	8	98	0,188	0,629	—
1	7	96	0,200	0,617	0,012
2	6	94	0,217	0,601	0,014
3	5	91	0,233	0,584	0,015
4	4	86	0,266	0,551	0,019
5	3	85	0,274	0,543	0,017
6	2	83	0,286	0,531	0.016
7	1	80	0,302	0,515	0,016

Die Wirkung der Schwefelsäure konnte nicht kolorimetrisch bestimmt werden, weil Ferriammoniumsulfat durch Schwefelsäure entfärbt wird. Deshalb wurde der Ferrigehalt der Flüssigkeit nach der Exposition durch Titration mit einer Titanochloridlösung nach Knecht und Hibbert[1]) bestimmt.

[1]) B. **36.** 1550. 1903.

Tabelle 15.

Schwefelsäure 8,5 normal. Weinsäure 5 proz. Ferriammonsulfat 9,23 proz.

a	*b*	*d*	*e*	*f*
0	8	0,291	0,647	—
1	7	0,631	0,307	0,340
2	6	0,739	0,199	0,224
3	5	0,755	0,183	0,155
4	4	0,766	0,172	0,119
5	3	0,770	0,168	0,096
6	2	0,780	0,158	0,082

Die Schwefelsäure verzögert also die Reaktion, ähnlich wie die Salzsäure, bei geringerem Zusatz verhältnismäßig stärker als bei größerem.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Eisenchloridaktinometer nur dann anwendbar ist, wenn bei jedem Versuch nur wenig Eisensalz reduziert wird, weil die Reaktionsprodukte Ferrochlorid und Salzsäure die Reduktion verzögern. Dasselbe gilt für ein Eisensulfataktinometer. Die Anwendbarkeit des so überaus handlichen Apparates wird dadurch stark beeinträchtigt.

Eine Erklärung dieser Elektrolytwirkung ist noch nicht gelungen. Die nächstliegende Annahme, daß, wie bei umkehrbaren Reaktionen, die Reaktionsprodukte sich dem Massenwirkungsgesetz entsprechend verhalten:

$$2\,FeCl_3 + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + CH_3CHO$$

ist von der Hand zu weisen, weil die Reaktion durchaus nicht umkehrbar ist. Die Elektrolytwirkung ist also als von der Lichtreaktion völlig unabhängig anzunehmen. Eine solche Erklärung wäre folgende:

Das Ferriion wird mit größerer Geschwindigkeit reduziert als nicht dissoziiertes Eisensalz. Gleichionige Elektrolyte müssen also die Reaktion verzögern, weil sie die Dissoziation zurückdrängen. Durch diese Annahme läßt sich zwar die gleichartige Wirkung äquivalenter Mengen der Neutralsalze erklären, der bedeutend stärkere Einfluß der Säuren aber findet auf diese Weise keine Deutung.

Eine wenigstens in qualitativer Hinsicht befriedigende Erklärung liefert die Hydrattheorie. Da nach ihr die elektrolytische Dissoziation in engem Zusammenhang mit der Hydratation steht, so wird die Dissoziation irgendeines Elektrolyten durch einen stark hydratisierten anderen beeinträchtigt. Das zur Hydratbildung besonders

befähigte Wasserstoffion wird also stärker wirken als die Metallionen. Nimmt man nun den grundlegenden Unterschied an, daß die Hydratation der Wasserstoffionen sich proportional der verfügbaren Wassermenge ändert, während diejenige der Metallionen in stöchiometrischen Verhältnissen stattfindet, dann reicht diese Vorstellungsweise zur Erklärung der Hemmungserscheinungen aus. Zur Berechnung genügen die vorhandenen Zahlen noch nicht.

Prüfung des Oxalsäureuranaktinometers.

Im Gegensatz zu dem Eisensalzaktinometer, dessen Angaben allmählich dadurch gestört werden, daß sich während der Reaktion Elektrolyte bilden, gibt das Oxalsäureaktinometer, bei dem keine starken Elektrolyte entstehen, einwandfreie Ergebnisse. Deshalb haben Freer und Gibbs einen guten Griff getan, als sie gerade dieses Aktinometer zu ihren grundlegenden Arbeiten verwendeten.

Obwohl demnach bei der Reaktion keine Elektrolyte gebildet werden, so war es doch von theoretischem Interesse festzustellen, ob auch diese Reaktion durch Elektrolyte beeinflußt wird.

Die zu nachfolgenden Versuchen verwendete Oxalsäurelösung enthielt 56,45 g im Liter, die Uranylacetatlösung war einprozentig. Zu sämtlichen nachfolgenden Versuchen waren die Reagensgläser mit je 15 ccm Uranylacetat, 10 ccm Oxalsäure und der angegebenen Menge des Elektrolyten und Wasser beschickt. Sämtliche Versuche wurden im Tageslicht ausgeführt. In den nachfolgenden Tabellen bedeutet:

a die Anzahl Kubikzentimeter des zugesetzten Elektrolyten, *b* die des Wassers, *c* die zur Titration der nicht zersetzten Oxalsäure verbrauchte Kubikzentimeteranzahl Kaliumpermanganat, *d* die Menge der zersetzten Oxalsäure in Gramm, *e* die Zunahme der zersetzten Oxalsäuremenge.

Tabelle 16.

Natriumchlortd 5 proz. Belichtungsdauer 52 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	11,0	0,312	—
5	30	11,0	0,312	0,000
10	25	11,5	0,301	0,011
15	20	11,5	0,301	0,011
20	15	12,0	0,289	0,023
25	10	12,2	0,278	0,034

Tabelle 17.

Kaliumchlorid 5 proz. Belichtungsdauer 52 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	10,3	0,3281	—
5	30	10,7	0,3189	0,0092
10	25	10,7	0,3189	0,0092
15	20	10,9	0,3149	0,0132
20	15	11,2	0,3174	0,0117
25	10	11,5	0,3006	0,0275

Tabelle 18.

Ammoniumchlorid 5 proz. Belichtungsdauer 52 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	11,5	0,3006	—
5	30	11,5	0,3006	0,0000
10	25	11,9	0,2914	0,0092
15	20	11,9	0,2914	0,0092
20	15	12,1	0,2863	0,0143
25	10	12,5	0,2776	0,0230

Tabelle 19.

Magnesiumchlorid 5 proz. Belichtungsdauer 52 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	11,1	0,3098	—
5	30	11,8	0,2937	0,0161
10	25	11,8	0,2937	0,0161
15	20	12,8	0,2708	0,0390
20	15	12,8	0,2708	0,0390
25	10	13,1	0,2638	0,0460

Tabelle 20.

Ammoniumsulfat 5 proz. Belichtungsdauer 94 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	12,5	0,2776	—
5	30	12,1	0,2886	0,0110
10	25	12,5	0,2776	0,0
15	20	12,5	0,2776	0,0
20	15	12,7	0,2730	0,0046
25	10	12,7	0,2730	0,0046

Tabelle 21.

Lithiumsulfat 5proz. Belichtungsdauer 94 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	13,7	0,2501	—
5	30	13,7	0,2501	0,0
10	25	13,7	0,2501	0,0
15	20	13,8	0,2478	0,0023
20	15	13,7	0,2501	0,0
25	10	13,7	0,2501	0,0

Tabelle 22.

Kaliumsulfat 5proz. Belichtungsdauer 94 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	13,5	0,2547	—
5	30	13,6	0,2524	0,0023
10	25	13,9	0,2455	0,0092
15	20	13,9	0,2455	0,0092
20	15	14,1	0,2409	0,0138
25	10	14,1	0,2409	0,0138

Tabelle 23.

Essigsäure spez. Gew. 1,070.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	17,5	0,1629	—
10	25	18,1	0,1491	0,0138
15	20	18,2	0,1468	0,0161
25	10	19,8	0,1101	0,0518
35	0	19,7	0,1124	0,0505

Tabelle 24.

HCl spez. Gew. 1,112. Belichtungsdauer 90 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	17,0	0,1744	—
10	25	21,9	0,0619	0,1125
15	20	22,9	0,0389	0,1355
25	10	24,0	0,0137	0,1607
35	0	24,5	0,0000	0,1744

Tabelle 25.

H_2SO_4 spez. Gew. 1,07. Belichtungsdauer 90 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
0	35	17,0	0,1744	—
10	25	18,2	0,1468	0,0276
15	20	18,8	0,1330	0,0414
25	10	19,7	0,1124	0,0620
35	0	20,6	0,0917	0,0827

Elektrolyte verlangsamen also auch die Photokatalyse der Oxalsäure in Gegenwart von Uransalzen. Eine Beeinflussung der reinen Lichtreaktion ist aber undenkbar. Aus der Art der Wirkung, die bei Zusatz von Säuren stark, von Chloriden gering und von Sulfaten kaum merklich ist, kann man schließen, daß die Elektrolyte lediglich die Dissoziation der Oxalsäure zurückdrängen und dadurch die Gesamtreaktion verzögern. Demnach besteht die photochemische Reaktion in der Spaltung des Oxalat i o n s, nicht der undissoziierten Säure.

Zusammenfassung.

Zur Untersuchung des „photochemischen Klimas“ eignet sich das von Sebelien benutzte Aktinometer, welches Edersche Lösung als Reaktionsflüssigkeit enthält, nur innerhalb enger Grenzen. Bei mäßig großer Umsetzung sind das handliche Eisenchloridaktinometer und das Oxalsäure-Uransalz-Aktinometer einander gleichwertig.

Elektrolyte verlangsamen sowohl die Reduktion des Ferrisalzes als auch die Zersetzung der Oxalsäure. Da die Reduktion der Eisensalze, bei welcher Elektrolyte entstehen, nicht umkehrbar ist, und sich bei der Zersetzung der Oxalsäure keine Elektrolyte bilden, so können die zugesetzten Elektrolyte nicht die photochemische Reaktion beeinflussen. Wohl aber drängen sie die Dissoziation des Eisensalzes und der Oxalsäure zurück. Man könnte deshalb die Annahme machen, daß nur das Ferri i o n und das Oxalat i o n photochemisch wirksam sind, während die nicht dissoziierten Anteile an der Reaktion nicht teilnehmen.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 12. März 1922.)

Über die photochemische Reduktion von Titanisalzen.

Von

A. Benrath und A. Obladen.

Daß Titanisalze lichtempfindlich sind, hat Benrath[1]) nachgewiesen. Er zeigte, daß Titantetrachlorid durch Alkohol unter Violettfärbung reduziert wird. Diese Reaktion ist in vorliegender Arbeit genauer studiert worden. Die verwendeten Titansalze waren von der Firma de Haën bezogen.

Bei der Prüfung der Analysenmethoden erwies sich die maßanalytische, im Prinzip von Knecht und Hibbert[2]) angegebene und von Hinrichsen[3]) erneut empfohlene als besonders zweckmäßig, weil sie rasch ausführbar ist und sehr genaue Resultate liefert. Sie besteht im Prinzip darin, daß die Titanoverbindung mit einer Ferrichloridlösung oxydiert wird. Als Indikator dient Rhodankalium.

Orientierende Versuche führten zu der Erkenntnis, daß Titansulfat und Titanoxalat selbst bei mehrtägiger Belichtung durch Alkohol nicht reduziert werden, während Titantetrachlorid kräftig reagiert.

Titanchlorid und Äthylalkohol.

Die zu den Versuchen verwendeten Reagensgläser waren aus einem einzigen Glasrohr geblasen, so daß gleich große Flüssigkeitsmengen in ihnen gleich hoch standen. Sie wurden durch Wattepfropfen verschlossen und gegen atmosphärische Niederschläge durch aufgesetzte kleine Porzellantiegel geschützt. Diese Versuchsanordnung bewährte sich und wurde beibehalten.

Zu quantitativen Messungen erwies sich aber Alkohol als Reduktionsmittel als wenig brauchbar, weil sich infolge von dessen

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**. 217. 1915.

[2]) B. **36**. 1550. 1903.

[3]) Chemikerztg. **31**. 738. 1907.

Autoxydation Wasserstoffperoxyd bildet, welches an der tief gelben Färbung der Lösung kenntlich ist. Erst nach mehrstündigem Belichten blaßt die gelbe Färbung ab und geht schließlich in eine rein violette über. Der Verlauf bleibt derselbe, gleichgültig, ob man gewöhnliches Glas oder Uviolglas, Sonnenlicht oder Quecksilberlicht anwendet. Da die Autoxydation und die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd die Reaktion stark komplizieren, so mußte nach einem Reduktionsmittel gesucht werden, bei dessen Einwirkung die störenden Nebenreaktionen wegfallen. Unter zahlreichen Reduktionsmitteln, wie Mandelsäure, Milchsäure, Hydrochinon, Resorcin, Phenylhydrazin, Ameisensäure, Malonsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff gaben nur die beiden ersten eine Violettfärbung, während alle übrigen ohne Wirkung blieben; phosphorige Säure und Pyrogallol geben sofort beim Mischen Niederschläge. Da sich bei einer weiteren Prüfung die Mandelsäure der Milchsäure an reduzierender Kraft weit überlegen zeigte, so wurden die späteren Versuche alle mit ihr angestellt.

Titanchlorid und Mandelsäure.

Bei Anwendung zahlreicher Lichtfilter stellte sich heraus, daß das System Titanchlorid nur für blaue Strahlen empfindlich ist.

Um einen Anhaltspunkt über die Lichtabsorptionsfähigkeit des Systems zu erhalten, schoben wir zwei verschieden weite Reagensgläser (1,5 und 4 cm Durchmesser) ineinander und befestigten sie so mit einem Korkring, daß das innere Rohr vom Mantelgefäß allseitig gleich weit entfernt war. Beide Rohre wurden dann mit demselben Reaktionsgemisch beschickt und drei Tage insoliert. Es zeigte sich, daß nach dieser Zeit bei zwei Parallelversuchen im äußeren Rohre 6,0 bzw. 4,6 $^0/_0$, im inneren 4,1 bzw. 3,2 $^0/_0$ Titanchlorid reduziert war. Demnach verläuft die Reaktion mit mittelstarker Lichtabsorption.

Einfluß der Konzentration der Komponenten auf den Reaktionsverlauf.

Änderung der Konzentration der Mandelsäure.

Je 5 ccm Titanchloridlösung, die 0,1236 g Titan und 0,2903 g freie Säure enthielten, wurden mit je 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 versetzt, und darin wechselnde Mengen Mandelsäure

aufgelöst. In den Tabellen bedeutet *a* die zugesetzte Menge Mandelsäure in Gramm, *b* die zur Titration der reduzierten Mandelsäure verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter 0,00859-normaler Eisenchloridlösung, *c* die Menge reduzierten Titans in Gramm, *d* die Menge des reduzierten Titans in Prozent.

Tabelle 1.

Belichtungsdauer 48 Stunden.

a	*b*	*c*	*d*
1	13,5	0,02551	20,63
2	24,6	0,04648	37,59
2,5	31,1	0,05869	47,48
3	34,5	0,06518	52,71
3,5	37,2	0,07028	56,83
4,5	39,9	0,07538	60,96

Tabelle 2.

Belichtungsdauer 97 $^1/_2$ Stunden.

a	*b*	*c*	*d*
1	11,6	0,05577	45,10
2	19,5	0,09390	75,94
3	21,2	0,10193	82,41
3,5	21,6	0,10385	83,94
4,5	22,2	0,10680	86,41

Mit wachsender Konzentration steigt also die Reaktionsgeschwindigkeit.

Änderung der Konzentration des Titanchlorids.

Weil, wie weiter unten gezeigt wird, die Konzentration der Salzsäure von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, so muß man bei allen Versuchen dieselbe Menge freier Salzsäure verwenden. Alle Röhrchen enthielten 20 ccm 15prozentige Mandelsäure. Die verwendete Titanchloridlösung enthielt in 5 ccm 0,1167 g Titan und 0,5835 g freie Salzsäure. Die zugesetzte Salzsäure war 21,9prozentig. *a* bedeutet die Anzahl Kubikzentimeter Titanchloridlösung, *b* die der zugesetzten Salzsäure, *c* die des zugesetzten Wassers, *d* die zur Titration verbrauchten Kubikzentimeter Ferrichloridlösung, *e* die Menge des reduzierten Titans in Gramm.

Tabelle 3.

Belichtungsdauer 8 Tage.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
5	16,8	18,2	7,36	0,03538
10	14,4	15,6	14,21	0,06831
15	12,0	13,0	19,9	0,09567
25	7,2	7,8	35,13	0,1689
35	2,4	2,6	43,78	0,2105

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt also auch mit steigender Titanchloridkonzentration.

Um zu prüfen, ob das Massenwirkungsgesetz Gültigkeit hat, muß man die Gleichung der bimolekularen Reaktionen anwenden:

$$k \cdot t = \frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)},$$

worin a die Anfangskonzentration der Mandelsäure, b diejenige des Titanchlorids, x die zurzeit t umgesetzte Menge beider bedeutet, alle Werte in Mol angegeben. Da t für alle Versuche denselben Wert hat, so ist $k \cdot t$ konstant, wenn das Massenwirkungsgesetz gilt

Aus Tabelle 1 ergibt sich dann

Tabelle 4.

a	*b*	*x*	$k \cdot t$
0,1316	0,0514	0,0106	1,83
0,2632	0,0514	0,0194	1,87
0,3290	0,0514	0,0244	1,99
0,3948	0,0514	0,0271	1,97
0,4606	0,0514	0,0292	1,87
0,5922	0,0514	0,0313	1,63

Tabelle 2 liefert

Tabelle 5.

a	*b*	*x*	$k \cdot t$
0,1316	0,0514	0,0232	5,05
0,2632	0,0514	0,0390	5,95
0,3948	0,0514	0,0424	4,73
0,4606	0,0514	0,0432	4,23
0,5922	0,0514	0,0440	3,53

Tabelle 3 liefert

Tabelle 6.

a	b	x	$k \cdot t$
0,3289	0,0404	0,01226	1,12
0,3289	0,0809	0,02347	1,08
0,3289	0,1213	0,03315	1,04
0,3289	0,2022	0,0585	1,05
0,3289	0,2831	0,0729	1,03

Änderung der Belichtungszeit.

Die Reaktionskonstante k muß sich auch berechnen lassen, wenn eine konstante Lichtquelle wechselnde Zeiten hindurch wirkt.

Die aus demselben Glasrohr geblasenen Reagensröhrchen wurden mit 5 ccm Titanlösung, die 0,1167 g Titan und 0,5835 g freie Salzsäure enthielten, 5 ccm 23,8-prozentiger Salzsäure und 20 ccm 50-prozentiger Mandelsäurelösung beschickt, zugeschmolzen und auf einer um die Horizontalachse rotierenden Scheibe in 15 ccm Abstand von der Quecksilberlampe gebracht.

t bedeutet die Belichtungszeit in Stunden, b die Anzahl der zur Titration verbrauchten Kubikzentimeter Ferrichloridlösung, x die Menge des reduzierten Titans in Gramm, c die in der Stunde reduzierte Titanmenge, k die nach der Gleichung der bimolekularen Reaktion berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Tabelle 7.

t	b	x	c	k
6	9,7	0,000934	0,000156	0,0036
7	11,66	0,00112	0,000160	0,0031
8	13.72	0,00132	0,000165	0,0032
9	15,67	0,00151	0,000167	0,0033
10	17,48	0,00168	0,000168	0,0033
11	19,18	0,00184	0,000168	0,0033

Die umgesetzten Mengen sind demnach so klein, daß keine Entscheidung getroffen werden kann, ob die lineare oder die logarithmische Beziehung gilt, während letzteres aus den Tabellen 4 bis 6 einwandfrei hervorgeht.

Da die Werte von c zuerst ansteigen und dann konstant werden, so kann man vermuten, daß die durch die Belichtung hervorgerufene Erwärmung die Reaktion beschleunigt. Ob das tatsächlich der Fall ist, mußte die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten ergeben.

Eine Lösung wurde zu diesem Zwecke einmal bei 10^0, das andere Mal bei 27^0 belichtet. Die anfängliche Menge a Mandelsäure in Mol pro Liter betrug 0,5195, die Menge b Titanchlorid 0,06386, die zurzeit $t = 18$ Stunden umgesetzte Menge x war bei $27^0 = 0{,}03405$, bei $10^0 = 0{,}01778$ Mol. Die Geschwindigkeitskonstante $k \cdot t$ berechnet sich daraus bei 27^0 zu 1,52, bei 10^0 zu 0,64. Daraus ergibt sich der Temperaturkoeffizient für 10^0 zu 2,21.

Dieser hohe Temperaturkoeffizient und die scheinbare Geltung des Massenwirkungsgesetzes bei dieser nur im Lichte verlaufenden Reaktion sind bemerkenswert. Sie deuten darauf hin, daß man wahrscheinlich nicht die reine Lichtreaktion, sondern eine gekoppelte Reaktion mißt.

Einfluß von Elektrolyten auf den Reaktionsverlauf.

Da sich bei der Reduktion des Titanchlorids im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CH(OH)COOH + 2\,TiCl_4 = 2\,TiCl_3 + 2\,HCl + C_6H_5CHO + CO_2.$$

Salzsäure bildet, so war es von Interesse, festzustellen, welchen Einfluß Salzsäure und andere Elektrolyte auf den Verlauf der Gesamtreaktion ausüben.

Die Titanchloridlösung enthielt in 5 ccm 0,1167 g Titan und 0,6535 g freie Salzsäure. Die Mandelsäure war 10prozentig, die zugesetzte Salzsäure 23,8-prozentig. In allen Reagensgläsern wurde durch Zusatz von Wasser die Lösung auf das Volumen von 60 ccm gebracht. Bei allen Versuchen wurden 5 ccm Titanlösung, 10 ccm Mandelsäurelösung verwendet. Bei den Versuchen mit den Neutralsalzen wurden noch 5 ccm Salzsäure hinzugefügt, damit die Ausscheidung von Hydrolysenprodukten vermieden wurde.

In den Tabellen bedeutet a die Anzahl von Kubikzentimetern zugesetzten Elektrolyts, b die bei der Titration verbrauchte Anzahl von Kubikzentimetern Eisenchloridlösung, c die Menge reduzierten Titans in Gramm, d die auf 1 ccm zugesetzten Elektrolyts berechnete Abnahme verbrauchter Eisenchloridlösung $= \frac{\Delta b}{\Delta a}$.

Tabelle 8.

Salzsäure 23,8 %. Belichtungszeit 72 Stunden.

a	b	c	d
5	37,5	0,03606	—
10	24,0	0,02308	13,5
15	18,5	0,01779	9,5
25	15,5	0,01491	5 5
35	14,0	0,01346	3,5
45	12,5	0,01202	3,1

Die Salzsäure verzögert demnach die Reduktion des Titanchlorids und zwar in kleinen Mengen verhältnismäßig stärker als in großen.

Tabelle 9.

Kaliumchlorid 20 %. Belichtungszeit 3 Tage.

a	*b*	*c*	*d*
5	22,1	0,02125	—
10	20,7	0,01991	1,4
15	18,6	0,01789	1,75
25	17,2	0,01654	1,23
30	16,5	0,01587	1,12
40	12,3	0,01183	1,4

Tabelle 10.

Natriumchlorid 20 %. Belichtungszeit 2 Tage.

a	*b*	*c*	*d*
5	26,6	0,01279	—
10	25,0	0,01202	1,6
15	23,8	0,01144	1,4
25	21,2	0,01019	1,35
30	20,4	0,00981	1,24
40	17,4	0,00837	1,31

Tabelle 11.

Bariumchlorid 20 %. Belichtungszeit 2 Tage.

a	*b*	*c*	*d*
5	22,1	0,02125	—
10	21,1	0,02029	1,0
15	20,1	0,01933	1,0
25	18,7	0,01798	1,1
30	17,3	0,01664	1,2
40	15,5	0,01490	1,3

Tabelle 12.

Strontiumchlorid 20 %. Belichtungszeit 3 Tage.

a	*b*	*c*	*d*
5	25,9	0,02491	—
10	24,8	0,02385	1,1
15	23,8	0,02289	1,05
·25	23,1	0,02221	0,7
30	20,0	0,01923	1,18
40	17,8	0,01712	1,26

Tabelle 13.

Calciumchlorid 20%. Belichtungszeit 6 Tage.

a	*b*	*c*	*d*
5	35,4	0,03404	—
10	29,6	0,02846	6,8
15	21,8	0,02096	6,8
25	9,4	0,00904	6,5
30	2,8	0,00269	6,5
40	1,1	0,00106	4,9

Chloride verzögern demnach die Reduktion des Titanchlorids ihrer Konzentration proportional. Diese Erscheinung läßt sich vielleicht mit der Annahme erklären, daß eine Zurückdrängung der Dissoziation des Titanchlorids dessen Reduzierbarkeit verringert. Aus demselben Grunde mögen auch die komplexen Titanschwefelsäure und die Titanoxalsäure nicht reduzierbar sein. Demnach nähmen nur die Titaniionen und vielleicht die Mandelsäureionen an der Lichtreaktion teil. Da diese nicht umkehrbar ist, so wird sie nicht direkt durch die Reaktionsprodukte beeinflußt, sondern nur indirekt dadurch, daß sich die Konzentration der reaktionsfähigen Stoffe verringert.

Bonn, Chem. Institut der Universität.

(Eingegangen am 12. März 1922.)

Über Altern und Verderben von Sulfithydrochinonlösungen.

Von

Joh. Pinnow.

In einer Reihe von Arbeiten[1]) habe ich die Veränderungen von Sulfithydrochinonlösungen (photographischen Entwicklerlösungen) untersucht, die diese unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs erleiden, die Hydrochinonmonosulfosäure als Kaliumsalz aus ihnen isoliert und das Darstellungsverfahren dieser Substanz vervollkommnet, der, wie besondere Versuche zeigten, die gerühmten Eigenschaften gealterter Entwicklerlösungen — Ausgleich stärkerer Lichtdifferenzen — zuzuschreiben sein dürften. Aus den Untersuchungen von Storch[2]) und H. Kauffmann[3]) war schon bekannt, daß gealterte Entwicklerlösungen alkalisch reagierten und Hydrochinondisulfonat enthielten. Auf Grund der Theorie von C. Engler und W. Wild[4]),

daß bei Oxydationen nicht atomarer, sondern molekularer Sauerstoff addiert wird, und der von R. Luther[5] festgestellten Tatsache, daß destilliertes Wasser, das nicht einer besonderen Reinigung unterzogen ist, und jedes „chemisch reine" Natriumsulfit Kupfer enthält, stellte ich Reaktionsgleichungen für den Verderb der Sulfithydrochinonlösungen auf. Entweder konnte zunächst Hydrochinon durch Kupferoxyd zu Chinon oxydiert werden, es entstand Kupferoxydul, das molekularen Sauerstoff zu Kupfersuperoxyd Cu_2O_3 addierte — die Existenz eines Kupfersuperoxydes von der Formel Cu_2O_3 wurde später durch K. A. Hofmann[6] bewiesen — Cu_2O_3 oxydierte Sulfit zu Sulfat, und ein zweites Molekül Sulfit lagerte sich an Chinon zu Hydrochinonmonosulfonat an,[7] daneben konnte sich auch Hydrochinonsulfonat und Chinon zu Hydrochinon und Chinonsulfonat umsetzen, das dann mit Sulfit ziemlich schwerlösliches Hydrochinondisulfonat gab, die Lösung nahm stark alkalische Reaktion an, oder, weniger wahrscheinlich und neben dem vorstehend geschilderten Vorgange mindestens zurücktretend, die Reaktion begann mit der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Kupferoxyd und Cu_2O_3 oxydierte dann Hydrochinon zu Chinon usw. Endlich konnte Kupferoxyd für den Reaktionsverlauf im wesentlichen ausscheiden, Hydrochinon selbst addierte molekularen Sauerstoff unter Bildung eines Superoxydes und dieses reagierte mit 2 Molekülen Sulfit nach:

$$C_6H_4(OOH)_2 + 2\,Na_2SO_3 = C_6H_3(SO_3Na)(OH)_2 + Na_2SO_4 + HNaO.$$

Als eine gekoppelte Reaktion unter intermediärer Bildung eines organischen Superoxydes fassen die gemeinsame Oxydation von Sulfit und Hydrochinon auch N. Schilow und S. Fedotoff[8] auf. Daneben konnte das Hydrochinonsuperoxyd mit Hydrochinon 2 Mol. Chinon geben, die ihrerseits Sulfit zu Sulfonat addierten, ebenso wie ja auch in der erstgedachten Reaktion Kupfersuperoxyd nicht ausschließlich Sulfit zu Sulfat oxydieren mußte, sondern wie Kupferoxyd seinen aktiven Sauerstoff an Hydrochinon abgeben konnte. Erhielt ich doch erst dann auf 1 Molekül als Sulfonat maskiertes Sulfit annähernd 1 Mol. Sulfat, wenn ich einen beträchtlichen Überschuß Sulfit anwandte (4 Mol. Sulfit auf 1 Mol. Hydrochinon). Daß Chinon in alkalischer Lösung nicht nennenswert unmittelbar durch Sulfit zu Hydrochinon reduziert wird im Gegensatz zu seinem Verhalten in saurer Lösung, ergab sich aus der winzigen Zunahme des anderen Reaktionsproduktes, des Sulfats; diese entsprach einer

direkten Reduktion von nur 1,6% Chinon (l. c.). Daß die — übrigens auch spärliche — Regenerierung des Hydrochinons eine indirekte ist, war ferner daraus zu ersehen, daß bisweilen beim Eintragen der ätherischen Chinonlösung in die Sulfitlösung sich Disulfonat abschied. Die Auffassung von der Regenerierung des Entwicklers durch Sulfit, sofern man darunter Regenerieren von Hydrochinon durch unmittelbare Reduktion des Chinons versteht, sollte endlich auch von Photographierenden aufgegeben werden, die nicht Chemiker sind!

Bei direkter Reduktion des Chinons oder seiner Sulfosäure durch Sulfit müßte sich die Reaktion der Lösung nach der sauren Seite verschieben, da an die Stelle des dank Hydrolyse schwach alkalisch reagierenden Sulfits das neutrale Sulfat tritt. Dagegen läßt sich das Eintreten alkalischer Reaktion beim Zusammentreffen einer mit Essigsäure abgestumpften Sulfitlösung mit Chinonsulfonat durch Phenolphthalein leicht zeigen. Wird der Versuch mit Chinon angestellt, so stört etwas die durch Nebenreaktion verursachte Braunfärbung. Besser fügt man die Chinonlösung zu der mit Essigsäure abgestumpften und mit Äther überschichteten Sulfitlösung langsam hinzu und versetzt nach etwa einer Minute mit Diaminophenolphthalein. Diesen Indicator, der durch seine prächtige Blaufärbung störende rote und braune Färbungen verdeckt, haben Schestakow und Nocken[9]) empfohlen.

Hydrochinonmonosulfonat ist ein langsam und schwächer als Hydrochinon wirkender Entwickler. Es genügt nicht, daß man Hydrochinon durch die äquimolekulare Menge Monosulfonat ersetzt, sondern es muß von diesem die doppelte der solcherart berechneten Menge angewandt werden. Wirkt doch Hydrochinon im Entwickler zunächst als solches und dann noch einmal als Monosulfonat; dieses dagegen kann nur einmal in Reaktion treten; durch die Sulfurierung ist dem Hydrochinon die Hälfte seiner entwickelnden Kraft geraubt. Die ausschließliche Verwendung des Hydrochinonmonosulfonats in der von der Firma vorm. Fr. Bayer & Co. für die Behandlung von Panpapier gegebenen Vorschrift erheischte mehrfache Überbelichtung[10]), gab dann aber gut ausgeglichene Bilder. Es erleidet bei Gegenwart von Sulfit durch Sauerstoff die dem Verhalten des Hydrochinons entsprechenden Veränderungen unter Bildung von Disulfonat. Hydrochinondisulfonat reduziert wohl noch ammoniakalische Silberlösung, scheidet aber als Entwickler aus.

Mit dem Verschwinden des Hydrochinons und seiner Monosulfosäure ist die Lösung als Entwickler verdorben; das weitere Studium der Zersetzung, nämlich des Disulfonats kam für mein Thema nur insoweit in Betracht, als die nunmehr sich allein abspielenden Vorgänge sich den vorangehenden überlagerten.

W. Fuchs und B. Elsner[11]) schreiben zu meinen Ausführungen: „Zur Deutung dieser Tatsachen gibt Pinnow, dessen Originalarbeiten uns z. T. nicht zugänglich waren, komplizierte Erklärungen." Ob meine vorstehende Deutung des Vorganges sonderlich „kompliziert" ist, das zu beurteilen, überlasse ich getrost den Fachgenossen. Kompliziert sind die Vorgänge an und für sich und sind auch also von Schilow und Fedotoff (l. c.), deren Arbeit augenscheinlich F. und E. entgangen ist, bezeichnet worden. Wiederholt betonen S. und F., daß man es mit einer komplizierten Reihenfolge von Zwischenstufen zu tun habe.

Ferner beachte man folgende Zitate aus der Abhandlung von F. und E. über meine Beobachtungen: „Die Veränderung bleibt mit der Bildung von Disulfosäure nicht stehen, sondern geht noch weiter, wobei zwar nicht das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung, wohl aber, doch erst nach längerer Zeit, der Jodverbrauch der organischen Substanz abnimmt" und dann „dies erklärt auch die Beobachtung (nämlich von P.), daß mit der Zeit zwar nicht das Reduktionsvermögen abnimmt — indem die Substanz sich zu einem Benzolderivat zu oxydieren vermag — wohl aber das Additionsvermögen gegen Jod — indem keine Doppelbindungen mehr in dem Hexahydrokörper enthalten sind." Also beide Male dieselbe Behauptung! Ein Irrtum beim Niederschreiben erscheint ausgeschlossen. Hiermit vergleiche man meine eigenen Ausführungen! „Zudem zeigen die mit den Sulfosäuren angestellten Versuche (Tab. 10 und 11), daß erst die Reaktionsfähigkeit mit Fehlingscher Lösung fast ganz erlischt, ehe der Jodtiter der organischen Substanz eine irgend erhebliche Einbuße erleidet."[12]) Mit dieser Angabe stimmt das Referat im Chemischen Centralblatt [1912 II 1602) überein. Wo haben F. und E. ihre irrtümlichen, gerade das Gegenteil besagenden Angaben über meine Untersuchungen her? Wie soll auch, nachdem Hydrochinonmonosulfosäure, dann Disulfosäure entstanden ist, welch' letztere doch auch von Storch und Kauffmann (l. c.) isoliert wurde, und die nur einer gemeinsamen Oxydation von Sulfit und Hydrochinon ihr Auftreten verdanken können, urplötzlich sich ein Hexahydroderivat

des Hydrochinons, also ein Reduktionsprodukt bilden? Ich bin ja in den Tab. 10 und 11 von den Sulfosäuren, den Oxydationsprodukten überhaupt ausgegangen, um die Versuchsdauer abzukürzen und übersichtlichere Resultate zu erhalten. Versuche und Textangaben enthalten das Gegenteil von dem, was F. und E. zitieren. An die Bildung der Disulfosäure schließt sich nach F. und E. die Entwicklung des Systems überhaupt erst an, die die Genannten durch ihr falsches Zitat zu schildern suchen. Da bereits mit dem Übergang in Disulfonat die Verwendbarkeit der Lösung als Entwickler aufhörte, so kämen schon aus diesem Grunde die Ausführungen von F. und E., die sich erst mit den anschließenden Vorgängen beschäftigen, nicht in Betracht.

Aber auch die eigenen Angaben der Autoren können zum Beweise dafür herangezogen werden, daß es sich bei ihrer und meiner Untersuchung um das Studium grundverschiedener Vorgänge handelt, sie also von ihren Beobachtungen nicht auf die in photographischen Entwicklerlösungen sich abspielenden Veränderungen schließen können. Sie erhitzen auf kochendem Wasserbade Tag und Nacht ununterbrochen und trotz der mit Temperaturerhöhung verbundenen Reaktionsbeschleunigung und der gleichsinnig wirkenden Konzentrationssteigerung — 10 g Hydrochinon, 100 g Bisulfitlösung, also [Hydrochinon] $>$ 1 (F. und E.), [Hydrochinon] = 0,0399 (P.) — „konnten sie nach mehrtägiger Versuchsdauer noch keine merkliche Abnahme des angewandten Hydrochinons feststellen.“ Zahlen fehlen. Hier einige eigne Werte! [Hydrochinon] nach 5 Tagen = 0,0341, nach 9 Tagen = 0,0265, nach 14 Tagen = 0,0076. Also stark beschleunigter Reaktionsverlauf bei meinen Versuchen! Ferner arbeiten F. und E. in saurer, ich in anfangs schwach alkalischer Lösung. Mit zunehmender alkalischer Reaktion steigt in meinen Versuchen die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Kurve besitzt die für Autokatalyse charakteristische S-Form[13]); daher Rückschluß auf die steigende alkalische Reaktion. Nach F. und E. entsteht bei ihren Versuchen eine Sulfosäure. H. E. Armstrong und F. P. Worley[14]) haben eine Reihe aromatischer Sulfosäuren in ihrer hydrolytischen Aktivität (Zuckerinversion) mit Schwefelsäure verglichen und dabei fast gleiche oder beträchtlich höhere Aktivitäten als bei dieser beobachtet. Also muß umgekehrt $[H]^{\cdot}$ bei den Versuchen von F. und E. zunehmen, der Charakter ihrer und meiner Versuchslösungen sich mehr und mehr voneinander entfernen. Daß Chinon in saurer und alkalischer Lösung sich im wesentlichen verschieden gegen

schweflige Säure verhält, ist bewiesen. Sein Entstehen bez. das seiner Sulfosäure scheinen F. und E. nicht abstreiten zu wollen, wenn sie es auch als sekundär ansehen; daraus folgt wieder verschiedener, nicht miteinander vergleichbarer Reaktionsverlauf. Die Versuche von F. und E. haben demnach mit meinen Arbeiten nichts gemein, als die durch die genannten Autoren geschaffene gewaltsame Kombination.

Endlich haben auch eigene Versuche gezeigt, daß jedenfalls von einer irgend nennenswerten Reaktion zwischen Hydrochinon und schwefliger Säure bez. Bisulfit ohne oder auch mit Luftzutritt bei Zimmertemperatur — und diese kommt für das Aufheben photographischer Entwicklerlösungen nur in Betracht — nicht die Rede sein kann, und das trotz ausgedehnter Versuchsdauer.

5,00 g Hydrochinon, 37,5 g krystallisiertes Natriumsulfit und 20 ccm 4,6 molarer Schwefelsäure wurden zu 250 ccm aufgefüllt und die mit der Lösung beschickte Flasche auf den Kopf gestellt. Als nach 271 Tagen eine nennenswerte Abnahme des Hydrochinons sich nicht feststellen ließ, wurde der Vollkork durch einen durchbohrten Kork ersetzt, in dessen Bohrung ein Glasrohr von 5 mm lichter Weite und 15 cm Länge steckte, das locker mit einem Wattepfropfen verschlossen war. Hydrochinon wurde im Partheil-Roseschen[15]) Apparate extrahiert[16]), und, da befürchtet wurde, daß jedenfalls anfangs die begleitende schweflige Säure sich zu Schwefelsäure oxydieren und das Gewicht erhöhen könnte, Äther und schweflige Säure verjagt, der Rückstand mit Äther und einigen Tropfen Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung in ein Erlenmeyerkölbchen übergeführt, mit Äther nachgespült und der Rückstand im Victor Meyerschen, mit Wasser gefüllten Trockenkasten getrocknet. Freilich kann hierbei ein geringer Hydrochinonverlust eintreten, da Äther bekanntlich oft Spuren Äthylsuperoxyd enthält; dieses oxydiert das Hydrochinon und das Chinon verflüchtigt sich beim Trocknen (vgl. die letzten beiden Hydrochinonbestimmungen; in der letzten wurde Hydrochinon im Extraktionskölbchen, also ohne Neuaufnahme in Äther und Umfüllen bestimmt). Schweflige Säure wurde bei den anschließenden Versuchen nach Ansäuern durch Destillation im Kohlensäurestrom, Auffangen in Jodlösung und Fällung als Bariumsulfat bestimmt.

Unter Konzentrationsverhältnissen und Temperaturbedingungen, die sich anlehnen an die, welche beim Aufbewahren photographischer Entwicklerlösungen statt haben, bleibt der Hydrochinon-

Versuchsdauer Tage	7	20	91	205	271	292	326	346	397	400
10 ccm enthielten g Hydrochinon	0,1980	0,1981	0,1996	0,1965	0,1960	0,1982	0,1933	0,1950	0,1958	0,1986
6 ccm gaben g $BaSO_4$	—	—	—	—	—	0,3488	0,2910	0,2679	—	0,1964
$[C_6H_4(OH)_2]$	0,180	0,1801	0,1815	0,1786	0,1782	0,1802	0,1787	0,1773	0,1780	0,1805
$[SO_2]$	—	—	—	—	—	0,2494	0,2085	0,1916	—	0,1291

gehalt innerhalb 400 Tage praktisch konstant. Auch dieser Versuch zeigt, daß ihre Versuche Fuchs und Elsner nicht berechtigen, Schlüsse auf das Verhalten der Entwicklerlösungen zu ziehen. Bei Zimmertemperatur wird keine Sulfosäurebildung beobachtet. Der Verlust an schwefliger Säure dürfte im Einklang mit den Feststellungen von P. Förster[17]) fast ausschließlich auf Verdunstung, nicht auf Oxydation zurückzuführen sein.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Übersicht gegeben über die Veränderung der Sulfithydrochinonlösungen durch Luftsauerstoff, wie sie sich nunmehr darstellen.

2. Hydrochinonmonosulfonat ist ein langsam und verhältnismäßig schwach arbeitender Entwickler.

3. Für die Erklärung des Oxydationsvorganges kommen die bei stark saurer Reaktion ausgeführten Versuche von Fuchs und Elsner nicht in Betracht.

4. Für eine nennenswerte Bildung von Sulfosäure aus Hydrochinon und schwefliger Säure bzw. Bisulfit bei Zimmertemperatur fehlt z. Z. jeder Beweis.

Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. anal. Chemie **50**. 154. 1911; Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**. 289. 1912 und **13**. 41. 1913; Journ. f. prakt. Chemie (2) **89**. 536. 1914; Zeitschr. f. Elektroch. **21**. 380. 1915 und **23**. 243. 1917.

2) Ber. d. Österreich. Ges. z. Förderung d. chem. Industrie 1913.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **40**. 4550. 1907.



4) Ebenda **30.** 1671. 1897.

5) Phot. Rundschau **3.** 50. 1912.

6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **51.** 1345. 1918.

7) l. c. Es liegt 1—4-Addition mit anschließender Keto-Enolumlagerung vor nach dem Schema:

$$Na_2SO_3 + O = \underbrace{C - CH = CH - C:O - CH = CH}_{} =$$

$$NaO \cdot \underbrace{C = CH - CH(SO_3Na) - C:O - CH = CH}_{} \rightarrow$$

$$NaO \cdot \underbrace{C = CH - C(SO_3Na) = C(OH) - CH = CH}_{} .$$

8) Zeitschr. f. Elektroch. **18.** 929. 1912.

9) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **47.** 335. 1914.

10) Eine Platte war streifenweise in steigendem Grade belichtet und mit Eisenoxalat entwickelt worden und diente gleichsam als Kopieruhr. Hinter dieser Platte wurde eine neue 40 sec (Streifen 1 u. 2) bez. 960 sec (Streifen 3 u. 4) in 1 m Entfernung mit Normalkerze belichtet. Entwickelt wurde Streifen 2 und 3 mit dem gewöhnlichen Hydrochinonentwickler; Beginn des Bildhervortretens nach 80 sec. Schluß der Entwicklung nach 330 sec. Für Streifen 1 und 4 war im Entwickler Hydrochinon nur durch die äquimolekulare Menge Sulfonat ersetzt; Entwicklungsbeginn nach 300 sec, Schluß nach 1500 sec. Das am stärksten gedeckte Sulfonatfeld des Streifens 4 entsprach annähernd dem vorletzten Felde des Streifens 2. Danach müßte, von der Entwicklungsdauer abgesehen, Hydrochinon die Wirkung der äquimolekularen Menge Monosulfonat um das 24fache übertreffen. Bei einem zweiten Versuche war die doppelt äquimolekulare Menge Monosulfonat genommen; Belichtung 20,5 bez. 410 m. K. sec. Entwicklung mit Hydrochinon begann nach 70 sec und war beendet nach 270 sec; Entwicklung mit Sulfonat begann nach 360 sec, war beendet nach 1680 sec. Die Sulfonatstreifen blieben auch jetzt hinter den Hydrochinonstreifen zurück; Beweis für die weitaus langsamere und schwächere Entwicklerkraft des Sulfonats.

11) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **52.** 2283. 1919.

12) Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 301.

13) Photogr. Rundschau **1914,** S. 21.

14) Proc. Royal Soc. Serie A **90.** 73; Chem. Zentralblatt **1914** I. 1987.

15) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34.** 3611. 1901.

16) Pinnow, Zeitschr. f. anal. Chem. **50.** 162. 1911.

17) Arb. d. Kais. Gesundh.-Amt **49.** 486. 1914; Chem. Zentralbl. **15** I. 447.

Bremen, Chemisches Staatslaboratorium.

(Eingegangen am 28. Mai 1922.)

Bücherbesprechungen.

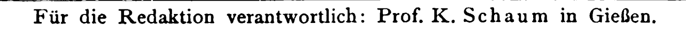
Dimmer, Der Augenspiegel und die ophthalmoskopische Diagnostik. 3. Auflage. Franz Deuticke 1921. Preis 170 Mk.

Die hier vorliegende dritte Auflage des in augenärztlichen Kreisen geschätzten Buches läßt eine völlige Neubearbeitung und erhebliche Erweiterung erkennen. Die großen Fortschritte der Ophthalmoskopie zwangen zu dieser Vergrößerung des Werkes. Nach einer optischen Einleitung erfährt der Augenspiegel und seine Anwendung in den verschiedenen Modifikationen eine ausführliche Darstellung. Die Mikroskopie des lebenden Augenhintergrundes im fokalen Licht der Gullstrandschen Nernstspaltlampe nach Koeppe und die Photographie des Augenhintergrundes werden eingehend behandelt. Schon bald nach der Erfindung des Augenspiegels durch Helmholtz beschäftigte sich Noyes in Amerika 1862 mit der Photographie des Fundus. Bagneris in Nancy benutzte 1889 die eine Hälfte der Pupille zum Lichteinfall, die andere zur Erzeugung des Bildes, die aber durch Reflexe sehr erschwert wurde. Erst Gerloff gelang es 1891 die störenden Reflexe durch eine vor das Auge gebrachte Wasserschicht, welche vorn von einer ebenen Glasplatte begrenzt war, auszuschalten und das erste brauchbare Bild des Augenhintergrundes zu erzielen. Später haben Thorner und Wolff mit Hilfe ihrer reflexlosen Augenspiegel den Augenhintergrund photographiert. Der von Dimmer angegebene Apparat zur Fundusphotographie, von Zeiß in Jena unter Mitwirkung von Dr. Köhler und Dr. v. Rohr hergestellt, wird eingehend beschrieben.

Bei maximal erweiterter Pupille wird das Licht einer elektrischen Bogenlampe durch ein Linsensystem und durch einen Spiegel am lateralen Pupillenrande vorbei in das Auge gelenkt und beleuchtet einen größeren Teil des Augenhintergrundes. Die vom Fundus reflektierten Strahlen gehen durch die mediale Hälfte der Pupille und durch zwei Linsensysteme in die Kamera, wobei eine entsprechend angebrachte sichelförmige Blende die Reflexe ausschaltet, indem sie die Strahlenräume des Beleuchtungs- und Abbildungssystems in der Pupille voneinander trennt.

Die mit diesem Apparat erzielten Aufnahmen haben eine Größe von 35 mm und zeigen den Augenhintergrund bei vierfacher Vergrößerung in einer Ausdehnung von 5—6 Durchmessern des Sehnerven. Es werden orthochromatische Agfachromoisolarplatten verwendet, die Expositionszeit beträgt etwa $^1/_{20}$ Sekunde. Der zweite Teil des Buches, welcher alle Anomalien des Sehnerven, der Netz- und Aderhaut ausführlich behandelt, ist durch 150 Photographien des Augenhintergrundes auf 10 Tafeln hervorragend illustriert. Ein besonderes Kapitel ist der Refraktionsbestimmung mit Hilfe des Augenspiegels gewidmet.

Jess-Gießen.



Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen





1923

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraſse 16

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt für Belgien Frcs. 60.—; Dänemark Kr. 25.—; England £ 1/4/—; Finnland Marka 75.—; Frankreich Frcs. 60.—; Holland fl. 14.—; Italien Lire 75.—; Japan £ 1/4/—; Norwegen Kr. 30.—; Schweden Kr. 25.—; Schweiz Frcs. 25.—; Spanien Pes. 30.—; U.S.A. $ 5.—.

Ausgegeben im ...bruar 192...

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Chr. Winther, Eine einfache Methode zur Absorptionsmessung im Ultraviolett. II.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXII. Band. 1923. Heft 4 u. 5.

Reifung von Silberhaloidemulsionen.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

(Inst. f. physik. Grundl. d. Medizin. Univ.-Frankfurt a. M.)

Beobachtet man eine Zunahme der Trübung beim Erhitzen oder beim Zusatz von Ammoniak usw. zu AgBr- oder AgCl-Suspensionen in Gelatinelösung, so ist zunächst nicht mit Sicherheit zu entscheiden, wodurch die Verminderung des Dispersitätsgrades der Silberhaloide eingetreten ist. Die Teilchen können als solche zusammengetreten sein. Das wäre, trotz Anwesenheit des Schutzkolloids, ein Vorstadium der gewöhnlichen Ausflockung, wie sie die meisten Sole bei Zusatz eines Elektrolyten erleiden. Die ursprünglich vorhanden gewesenen Primärteilchen bilden mehr oder weniger locker zusammenhängende Sekundärteilchen. Oder aber es bilden sich weniger und daher größere Primärteilchen. Dann hat sich eine intermediäre Lösung einiger der Teilchen dazwischen geschoben. Eine Anzahl anderer, die vielleicht schon vorher etwas größer waren und dadurch etwas geringere Lösungstension hatten, wächst auf Kosten der ersteren.

Nimmt man die Versuche nicht in gelöster Gelatine, sondern in einer Gallerte vor, so ist das, was an die gewöhnliche Ausflockung erinnert, vollkommen ausgeschlossen. Denn als solche sind die Silberhaloidteilchen innerhalb einer Gallerte ganz unbeweglich. Hier kann nur das eintreten, was ich nach Wi. Ostwald als „Ostwaldreifung" benannt habe: Intermediäre Lösung eines Teils und dadurch Kornvergrößerung des anderen Teils.[1])

[1]) R. E. Liesegang, Zeitschr. phys. Chem. **70**. 374. 1910. — Phot. Korresp. **1915**. Nr. 656.

Und es tritt ein; manchmal wie ein Paradoxon: Es werden gemischt Auflösungen von 1 g KBr, 5 g Gelatine in 50 ccm warmem Wasser und 1 g $AgNO_3$, 5 g Gelatine in 50 ccm Wasser. Auf einer 18 × 24 cm großen Glasplatte ausgebreitet erstarrt diese zu einer ganz schwach opalisierenden Schicht. Das AgBr ist sehr hochdispers. Nun wird an einer Stelle ca. $^1/_4$ ccm 10-proz. KBr-Lösung als Tropfen, an einer anderen 10-proz. $AgNO_3$-Lösung aufgesetzt. Nach langem Stehen sind diese Salze in die Gallertschicht eindiffundiert. Unter und in der Umgebung des KBr-Tropfens hat die Trübung außerordentlich stark zugenommen; unter dem $AgNO_3$-Tropfen dagegen kaum. Man muß zunächst die Stimmung haben, in der Schicht sei ein Überschuß am $AgNO_3$ vorhanden, und so finde Neubildung von AgBr unter dem KBr-Tropfen statt. Aber in Wirklichkeit ist ein nicht unerheblicher Überschuß von KBr darin enthalten. Die Reifung macht also außerordentlich viel mehr aus als die Neubildung. Würde man die Gallertschicht vorher gründlich ausgewaschen haben, so wäre der Unterschied noch größer.

KBr als Lösemittel für AgBr wirkt reifend. $AgNO_3$ tut es nicht. Wartet man länger, so tritt auch Nachreifung an den anderen Stellen ein; infolge des dort vorhandenen KBr-Überschusses. Nur dort, wo $AgNO_3$ eindrang, bleibt diese Nachreifung aus, weil der KBr-Überschuß verschwand.

Hat man einmal eine Schicht mit KBr, das andere Mal mit $AgNO_3$-Überschuß, so läßt sich doch bei ganz oberflächlichem Zusehen erkennen, was Sache der Reifung und der Neubildung ist. Bei letzterer ist der Diffusionskreis immer ganz scharf begrenzt, bei ersterer dagegen sehr diffus.

Wie KBr bewirkt auch NH_4OH, KCNS und Na_2SO_3 eine starke Reifung. Überhaupt passen diese Stoffe in das von Trivelli und Sheppard[1]) aufgestellte System der „Katalysatoren der Kristallisation" des AgBr-Korns: Sie müssen mit letzterem leichter lösliche, aber leicht dissoziierbare Verbindungen bilden. Solche Stoffe, welche zwar leichter lösliche, aber stabile Verbindungen bilden, wie Natriumthiosulfat und Cyanide, wirken nicht reifend.

Lüppo-Cramer hat beobachtet, daß die Reifung einer hochdispersen AgBr-Emulsion in Gelatine durch nachträglichen Ammoniakzusatz ganz erheblich vermindert wird, wenn man ihr vorher ge-

[1]) Trivelli u. Sheppard, „Silver Grain". New-York 1921. 52.

wisse organische Farbstoffe zugegeben hatte.[1]) Das gleiche kann man in den oben erwähnten Gallertschichten sehen. Nach deren Erstarren war z. B. ein Tropfen Methylviolett 2 B aufgesetzt worden und eine kurze Strecke eindiffundiert. An den nicht beeinflußten Stellen reifte die Schicht infolge des KBr-Überschusses erheblich nach. Dort, wo der Farbstoff eingedrungen war, dagegen nicht. Sollte der Farbstoff durch Schutzkolloidwirkung zurückhalten, so ist es erstaunlich, wie solche trotz des schon vorhandenen Schutzkolloids (der Gelatinegallerte) noch in solchem Umfange möglich ist. Farbstoffe können also neben der eigentlichen Desensibilisatorenwirkung auch auf diese Weise die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen herabdrücken.

Trivelli und Sheppard sagen: Blei- und Quecksilberbromid wirken als negative Katalysatoren, weil sie mit AgBr weniger lösliche und dabei stabile Verbindungen bilden. Unter einem aufgesetzten $HgCl_2$-Tropfen bleibt auch bei obigen Schichten die Nachreifung vollkommen aus. In gleichem Sinne wirkt aber auch eindiffundiertes $CuSO_4$, obgleich man bei diesen nicht recht an die Entstehung einer stabilen Doppelverbindung denken kann. Auch die Schutzkolloidwirkung der Farbstoffe, die nach den Beobachtungen von R. Marc bei anderen Kristallisationen so glaubhaft erschien, wird dadurch etwas ungewiß.

Ein aufgelegtes Stück metallisches Kupfer, ein eiserner Nagel halten im Umkreis von einigen Millimetern die Nachreifung vollkommen auf, indem etwas von den Metallen in Lösung geht und seitwärts diffundiert. Das ist wichtig für die Deutung gewisser Flecke auf photographischen Entwicklungspapieren. Sie brauchen also nicht nur herabsetzend auf die Lichtempfindlichkeit, zerstörend auf das latente Bild, verzögernd auf die Entwicklung zu wirken. Die Metalle können vielmehr auch auf dem Umwege über die Nachreifungsverhinderung der aufgetragenen Emulsion gewirkt haben. Unausgereifte Emulsionen sind dafür dann natürlich zugänglicher als besser ausgereifte.

Bei den Nagelversuchen ist es interessant, wie sich einzelne Stellen aktiver, andere passiver verhalten; so wie bei den Versuchen von Cushman und Gardner[2]), welche Nägel auf eine kalium-

[1]) Lüppo-Cramer, „Kolloidchemie u. Photogr.“ 2. Aufl. Dresden 1921. 60.

[2]) Cushman u. Gardner, „The corrision and perservation of iron and steel“. New-York 1910.

ferricyanid- und phenolphthaleinhaltige Agargallerte legten. Oder wie bei S. Kyropoulos[1]), welcher beim letzteren Versuch Kaliumferrocyanid benutzte. Wie dort blaue und rote Stellen in der Umgebung des Nagels abwechseln, so tun es hier ungereifte und etwas stärker gereifte. Zuweilen sind es Kopf und Spitze des Nagels, die viele Eisenionen aussandten. Dann kann in der Mitte des Nagels, senkrecht zu diesem ein Strich stärkerer Reifung stehen. Die rechte und linke Seite sind gewöhnlich symmetrisch ausgebildet.

Reines Eisenpulver (Ferrum reductum pro analysi) erwies sich als vollkommen inaktiv.

In der Kolloidchemie stößt man immer wieder auf Tatsachen, welche eine antagonistische Wirkung von geringen und von höheren Konzentrationen erkennen lassen. Bei den nachreifenden AgBr-Gelatineschichten sind die äußeren Grenzen der Diffusionszonen um $HgCl_2$, $CuSO_4$, um das aktive Eisen, um metallisches Kupfer besonders stark gereift. (Man wird erinnert an die von Löhrer beobachteten Randwülste, welche bei Bakterienkulturen auf Agarplatten den keimfreien Kreis umgeben, der sich um eine Kupfermünze herum bildet.) Hat man feinstes Kupferpulver aufgestreut, so findet sich nur dort die transparente Zone der Reifungsverhinderung, wo das Pulver stark gehäuft ist. Um die isolierten Einzelstäubchen herum sieht man nur Reifungsbeförderung. Dunkle und helle Flecken, ferner helle mit dunklem Rand können die gleiche Ursache haben.

---

[1]) S. Kyropoulos, Ztsch. anorg. u. allg. Chemie **114**. 157. 1920.

(Eingegangen am 18. April 1922.)

Autochrom- und Agfaraster.

Von

Helmut Naumann.

Mit 5 Figuren im Text.

Das Problem der Farbenphotographie ist trotz jahrzehntelangen eifrigen Arbeitens noch immer nicht befriedigend gelöst. Es ist noch nicht möglich, mit einer Aufnahme eine Platte herzustellen, von der man durch einen einfachen Kopierprozeß beliebig viele Abzüge auf Papier oder Glas in natürlichen Farben herstellen kann. Ein wesentlicher Schritt vorwärts wurde jedoch durch die Autochromplatte gemacht, die mit einer Aufnahme ein Diapositiv in natürlichen Farben ohne große Mühe liefert. Sie hat sich überraschend schnell eingeführt und konnte auch durch billigere Konkurrenzfabrikate nicht verdrängt werden, weil deren Raster, meist Punkt- oder Linienraster, längst nicht die Feinheit aufwiesen, die für eine ruhige Farbenwirkung erforderlich ist, die aber dem Autochromraster eigen ist. Das einzige Erzeugnis, das ihr ebenbürtig ist und sich deshalb behaupten kann, ist die Agfafarbenplatte. Die Raster beider Platten sollen im folgenden einer näheren Betrachtung unterworfen werden.

Die Elemente des Autochromrasters sind kein künstliches, sondern ein Naturerzeugnis, nämlich Stärkekörner. Welcher Pflanze die Stärke entstammt, ist unbekannt. Hübl hält sie für Kartoffelstärke, es kann sich aber ebenso gut um Weizen- oder Maisstärke handeln. Unter dem Mikroskop sieht man, daß die Körner vieleckig oder annähernd rund sind; Schichtungen, Spalten und andre Kennzeichen treten nicht auf, dagegen findet sich in vielen Körnern, besonders in den grünen, ein dunkler scharfer Ring, der andre Lichtbrechungsverhältnisse als die Umgebung zeigt, also wahrscheinlich eine Luft- oder Wasserblase ist. Letzteres ist wahrscheinlicher, denn die Lichtbrechung ist nicht so groß, wie man sie z. B. bei Fettröpfchen in Luft beobachten kann.

Die Lücken zwischen den Körnern sind mit einem schwarzen Stoffe ausgefüllt, dessen Natur sich nicht weiter nachprüfen läßt. Bei hoher Vergrößerung bemerkt man, daß diese feinkörnige Füllmasse nicht in der Ebene der Stärkekörner liegt, sondern etwas darüber.

Über die Herstellung des Rasters weiß man im übrigen nichts Bestimmtes; wahrscheinlich werden die gefärbten, getrockneten und richtig gemischten Körner auf die klebrig gemachte Platte aufgestäubt, festgewalzt und dann die Lücken zugedeckt. Die Körner sind zum Schutze gegen wäßrige Flüssigkeiten mit einem Spirituslack überzogen; an den Rändern dringt das Wasser aber doch ein und zerstört die Färbung, besonders dort, wo der Rand nicht von der Fabrikation, sondern von einem späteren Schnitt herrührt. Eine Mikroaufnahme dieses Rasters bei 370facher Vergrößerung zeigt Fig. 1. Sie wurde auf Pinachrombadeplatten mit kräftigem Gelbfilter bei Bogenlicht hergestellt; die Körner sind farbtonrichtig wiedergegeben worden, die grünen also am hellsten.

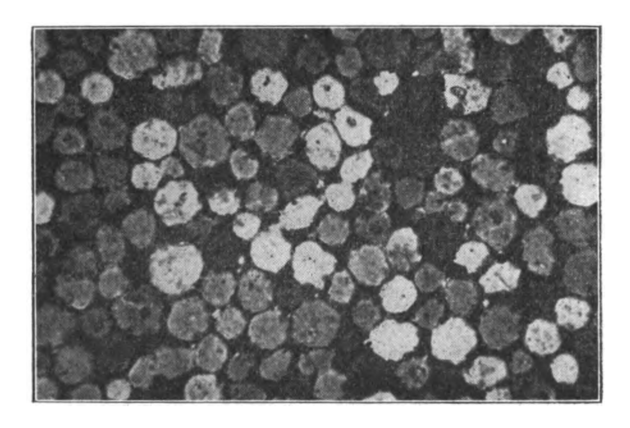


Fig. 1. (Autochromraster.)

Daß es sich wirklich um Stärkekörner handelt, läßt sich im Polarisationsmikroskop leicht nachweisen, wo die Körner die der Stärke eigentümliche Erscheinung zeigen: sie leuchten zwischen gekreuzten Nikols hell auf und sind von schwarzen Kreuzen durchzogen (Fig. 2; 350:1).

Die Größe der Körner schwankt nur in engen Grenzen; der durchschnittliche Durchmesser beträgt 12—15 μ. Auf 1 qmm kommen rund 5000 Körner, auf eine Platte 9 × 12 cm also etwa 50 Millionen. Die Zahl der grünen und blauen Körner ist ziemlich gleich, rote sind dagegen etwas weniger vorhanden. Ihrer bedarf es deshalb nicht so viel, weil ihre Transparenz höher ist; denn von allen Strahlengattungen müssen gleiche Mengen durch das Raster durchgelassen werden, um reines Grau zu erzeugen. Die

Farbempfindlichkeitsverhältnisse der Schicht brauchen beim Raster nicht berücksichtigt zu werden, was praktisch auch kaum möglich wäre; das geschieht mit Hilfe des Filters, das bei jeder Aufnahme vorzuschalten ist und das auch die Farbe des Lichts und etwaige Farbstiche des Rasters berücksichtigen muß.

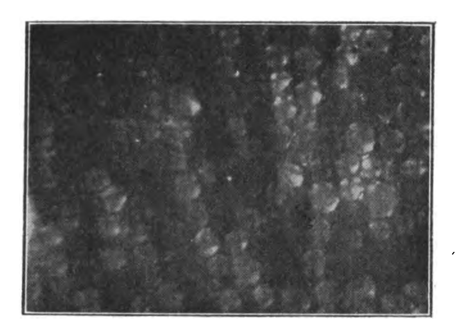


Fig. 2. (Autochromraster, Pol. L.)

Die Färbung der Rasterkörner ist sehr satt und ausgesprochen; man sieht reines Blau, ebenso reines Grün und sehr klares Orangerot vor sich. Auf einer Mikroautochromaufnahme des Rasters kommen diese Farben sehr klar und rein zum Ausdruck. Sehr lehrreich ist es, die Absorptionsspektra der Körner zu untersuchen.

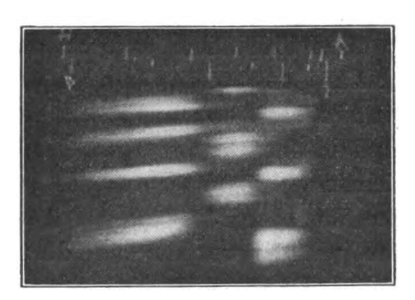


Fig. 3. (Autochromraster, Spektrum.)

Wer kein Spektralokular hat, projiziert mit dem Mikroskop ein Bild des Rasters in die Spaltebene eines Spektroskops; im Spektrographen läßt sich die Erscheinung verhältnismäßig leicht photographieren. Eine solche Aufnahme zeigt Fig. 3 auf Pinachromviolett-Pinachrombadeplatte; durch die Farbstoffmischung wurden Sensibilisierungslücken möglichst vermieden. Die Aufnahme zeigt, daß die Dreiteilung des Spektrums, wie sie die Theorie fordert,

sehr gut gelungen ist, besonders wenn man berücksichtigt, daß für den Farbstoff nur eine Schicht von der Dicke der Körner, also etwa 10 μ, zur Verfügung steht. Die Grenzen liegen etwa bei $\lambda = 495$ und $\lambda = 560$. Die Grün- und Blauabsorption der roten Körner ist einwandfrei, auch vom äußersten Violett ist nichts zu bemerken; der steile Abfall im Gelb ist geradezu mustergültig. Fast ebenso scharf ist die Öffnung der grünen Körner gegen Blau hin begrenzt; gegen Rot hin ist der Abfall etwas allmählicher, aber immer noch so scharf, daß die grünen und roten Körner kaum eine Spektralzone gemeinsam durchlassen. Im äußersten Rot ist bei den grünen Körnern noch eine Spur zu bemerken; sie ist aber, wie man sehen wird, belanglos. Die blauen Körner lassen auch das gesamte Violett durch. Im Grün ist ihr Abfall nicht sehr steil, doch ist er soweit ins Blau zurückgedrängt, daß eine Deckung der Transparenzen nicht stattfindet. Auch lassen die blauen Körner etwas äußerstes Rot durch, mehr noch als die grünen; das stört aber nicht.

Das gesamte Spektrum wird also sehr scharf in die drei Zonen zerlegt; bestätigt wird diese Feststellung, wenn man ein Spektrum auf die Autochromplatte selbst aufnimmt. Daß sich die Durchlässigkeiten der Körner nirgends decken, erkennt man daran, daß die Übergänge Gelb und Blaugrün nicht erscheinen; es findet vielmehr ein schroffer Übergang vom Rot ins Grün und dann ins Blau statt. Auf einer solchen Aufnahme erkennt man auch deutlich, daß die panchromatische Schicht mit einer Farbstoffm i s c h u n g sensibilisiert ist; der eine Farbstoff ist wahrscheinlich ein Zyanin, denn man sieht zwei Empfindlichkeitsmaxima im Rot; ein zweiter Farbstoff sensibilisiert ziemlich gleichmäßig für das gesamte Grün. Die Sensibilisierungslücke im Blaugrün, die bei $\lambda = 480-500$ immer auftritt, ist zum Blau gezogen worden; hier durchzieht ein dunkler Streifen die Aufnahme. Dagegen ist die Gelbzone zum Rot hinzugeschlagen worden, wie sich aus der ziemlich niedrigen Grenze $\lambda = 560$ ergibt; nach H ü b l ist sie bei $\lambda = 580$ zu ziehen. Das hat wahrscheinlich den Zweck, der nicht allzu hohen Rotempfindlichkeit der Schicht entgegenzukommen. Daraus erklärt es sich auch, daß Natriumlicht ($\lambda = 589$) als Rot wiedergegeben wird. In das äußerste Rot zieht sich die Empfindlichkeit nicht sehr weit hinein; jenseits der C-Linie ($\lambda = 656$) ist nichts mehr festzustellen. Deshalb schadet auch die Rotdurchlässigkeit der grünen und blauen Körner nichts; im Einklange damit steht die Erfahrungstatsache, daß sich Auto-

chromplatten bei dunkelrotem Lichte anstandslos verarbeiten lassen; das Viridapapier, das Lumière zur Dunkelkammerbeleuchtung empfiehlt, läßt dieses äußerste Rot durch und außerdem noch das Blaugrün, das gerade in die Sensibilisierungslücke fällt; dieses fahle, dem Auge sehr angenehme Licht schadet den Platten ebensowenig.

Ein andres Bild zeigt der Raster der Agfaplatte. Als Rasterelemente sind hier kleine Tröpfchen aus Gummi arabicum oder einem ähnlichen Stoffe gewählt worden, die wahrscheinlich durch Zerstäuben der gefärbten Lösung des betreffenden Stoffes hergestellt und dann getrocknet werden. Nach dem Mischen der drei Sorten werden sie auf die klebrige Platte aufgetragen und festgewalzt.

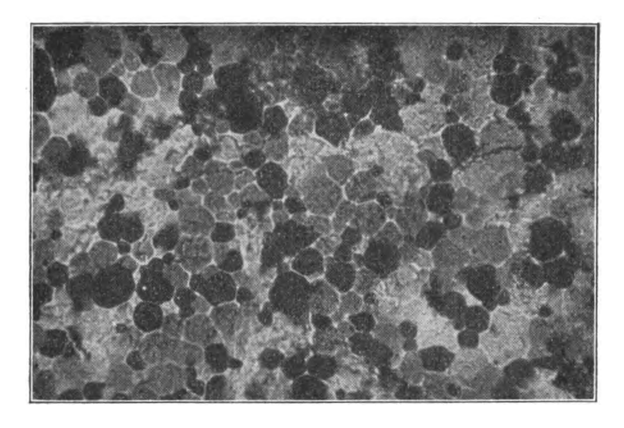


Fig. 4. (Agfaraster.)

Dadurch nehmen die Körnchen solche Formen an, daß keine größeren Lücken zwischen ihnen frei bleiben; sie sind zuletzt nur durch eine feine, weiße Linie getrennt. Fig. 4 zeigt eine Mikroaufnahme dieses Rasters, die unter denselben Verhältnissen wie Fig. 1 aufgenommen wurde. Eine Füllmasse zur Schließung der Lücken ist nicht erforderlich. Die Körner weisen stets eine gewisse Struktur auf, die wie Trockenrisse oder dergleichen anmutet und die deren Transparenz nicht gerade erhöht.

Aus der Herstellungsweise des Rasters ergibt sich, daß die Elemente verschiedene Größe haben; diese schwankt von 3 bis 20 μ. Auf dieselbe Fläche kommen etwas mehr Elemente als bei der Autochromplatte, weil die Durchschnittsgröße nur 10—12 μ ist und auch die Zwischenräume nicht soviel Fläche einnehmen; es sind etwa 7000 auf 1 qmm. Die Färbung ist fast die gleiche wie bei

der Autochromplatte; Verschiedenheiten sieht man erst im Spektrum. Das auf die gleiche Art wie oben erhaltene Bild (Fig. 5) macht nicht den klaren Eindruck wie dort. Das kommt vor allem von den weißen Zwischenräumen her, deren Spektra das Bild verwirren. Die roten Elemente sind optisch einwandfrei; der Abfall gegen Grün ist steil genug, um eine klare Farbenauflösung herbeizuführen. Dagegen liegt die Öffnung der grünen Elemente zu weit nach Rot zu; beide Spektra decken sich zum Teil bei $\lambda = 570$ etwa. Gegen Blau sind die Körner dagegen ziemlich sicher. Die Grenze liegt bei $\lambda = 480$, so daß also die Grünzone hier einen viel größeren Raum einnimmt als bei der Autochromplatte. Das Spektrum der blauen Körner ist hier günstiger als dort; war dort Rot in ziemlicher Menge festzustellen, so ist hier davon keine Rede; dasselbe

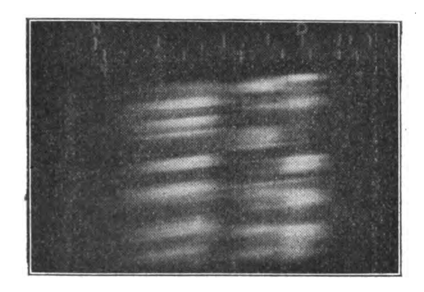


Fig. 5. (Agfaraster, Spektrum.)

gilt auch für die grünen Körner. Auch Violett wird hier von manchen Elementen durchgelassen; photographisch ist das aber belanglos, weil das stets vorzuschaltende Gelbfilter diese Strahlen wegnimmt. Bei künstlichen Lichtquellen, wo dieses Filter grün oder rot aussieht, ist das Violett durch eine Äskulinscheibe zu beseitigen.

Eine Aufnahme auf die Farbenplatte selbst bestätigt diese Beobachtung. Die Übergänge zwischen den drei Zonen sind weicher, es treten die Mischtöne Gelb und Blaugrün auf, allerdings sehr schwärzlich. Die größere Ausdehnung der Grünzone zeigt sich hierbei sehr deutlich; da die Grenze gegen Blau bei $\lambda = 480$ liegt, fällt die Sensibilisierungslücke der Schicht gerade darauf, während sie bei der Autochromplatte in das Blau kam. Im Rot reicht die Empfindlichkeit weiter, als dort; bekanntlich sind ja auch Agfaplatten in bezug auf Dunkelkammerbeleuchtung viel anspruchs-

voller. Zur Sensibilisierung werden mindestens zwei Farbstoffe benutzt; für Rot wahrscheinlich wieder ein Zyanin, seine beiden Maxima liegen aber weiter auseinander als bei der Autochromplatte, und sie sind durch ein deutlicheres Minimum getrennt; das erste Maximum liegt viel weiter gegen das langwellige Ende zu. Für die Grünsensibilisierung hat ebenfalls ein andrer Farbstoff gedient wie bei der Autochromplatte; während dort die Empfindlichkeit das ganze Grün gleichmäßig deckte, liegt sie hier nur ausgesprochen in der Mitte der Grünzone, etwa bei $\lambda = 520$; man kann ein zweites Minimum deutlich im spektralen Gelb erkennen, gerade wo die Durchlässigkeiten der roten und grünen Elemente zusammenstoßen; da nun gerade an beiden Übergängen Empfindlichkeitsminima liegen, so sind diese Mischtöne eben schwärzlich und schwer zu erkennen.

Die Untersuchung lehrt, daß beide Raster den Anforderungen, die man billigerweise stellen kann, genügen; in der Praxis wird man ja nach dem Zweck der Aufnahme die eine oder andere Plattensorte anwenden, wenn nicht Beschaffungs- und andere Schwierigkeiten das entscheidende Wort sprechen. Für Projektionszwecke dürfte wohl die Autochromplatte vorzuziehen sein, da sie durchsichtigere Bilder liefert; wo es sich aber um schwierige Aufnahmen handelt, bei denen eine sorgfältige Entwicklung nötig ist, und wenn die Dunkelkammerverhältnisse ungünstig sind, ist die Agfaplatte am Platze, da ihre Schicht den Einwirkungen von Flüssigkeiten, Temperaturschwankungen usw. viel besser standhält. —

(Eingegangen am 7. April 1922.)

Versuche zur Anwendung strenger Selektivfilter bei spektralphotometrischen Untersuchungen.

Von

Adolf Hnatek (Wien).

Mit 1 Figur im Text.

III. Temperaturbestimmung mit Farbenfiltern.

Bei physikalischen Messungen über die Energieverteilung im Spektrum verwendet man in der Regel Bolometer und Spektralphotometer, also Apparate, bei denen die Helligkeitsmessung stets nur an einem möglichst schmalen, praktisch nur wenige Wellenlängen fassenden Streifchen erfolgt, so daß solche an verschiedenen Stellen des Spektrums gemessene Intensitäten über der Wellenlänge als Abszisse aufgetragen, ohne weiteres die Form der Energiekurve ergeben. In der Technik dagegen, wo es doch zumeist nur darauf ankommt, bei einer bestimmten Temperatur irgendeinen Prozeß (Schmelzprozeß im Hochofen) abzubrechen oder einen chemischen Vorgang (Stahlbereitung) einzuleiten, stehen wieder meist sogenannte Pyrometer im Gebrauch, bei welchen die Tatsache, daß die Gesamthelligkeiten verschiedener größerer Spektralbereiche bei bestimmten Temperaturen in ein ganz bestimmtes Helligkeitsverhältnis zueinander treten, in Verwendung kommt.

Daß solche mit Hilfe von Farbenfiltern an verschiedenen beliebig breiten Stellen des Spektrums gewonnene Messungen der Gesamthelligkeit auch zu genauen, wissenschaftlich verwertbaren Temperaturbestimmungen verwendet werden können, sogar selbst dann noch in ganz einfacher Weise, wenn die zu geringe Helligkeit, wie dies beispielsweise am Fixsternhimmel der Fall wäre, einen Ersatz des Auges durch die panchromatische Platte erforderlich macht, soll im folgenden gezeigt werden.

Gelegentlich einer umfangreichen Versuchsreihe, die der Art und Weise der panchromatischen Sensibilisierung der Bromsilbergelatine durch Baden von verschiedener Dauer in Farbstofflösungen von verschiedener Konzentration gewidmet war, hatte ich nötig, möglichst genaue, sensitometrische Prüfungen vorzunehmen. Da bei panchromatischem Materiale die Art der Strahlung der bei der Sensitometrie verwendeten Lichtquelle, ihre Temperatur und die Farbe ihres Lichtes eine wesentliche Rolle spielt, wurden diese Prüfungen unter Benutzung verschiedener Lichtquellen durchgeführt,

um gleichzeitig auch die Art des Überganges von der einen zur anderen ermitteln zu können.

Die erste Hauptprüfung erfolgte stets am Röhrenphotometer. Die Photometerbüchse, an deren vorderem Ende die bei den Versuchen verwendeten Farbenfilter vorgesetzt werden konnten, war gegen ein straff gespanntes, dickes, möglichst rein weißes Papier gerichtet, welches von zwei Seiten her durch je zwei 50-kerzige Metallfadenlampen gleichmäßig und reflexfrei beleuchtet wurde. Stets wurden auf einem Plattenstreifen nebeneinander vier Aufnahmen ausgeführt: eine Aufnahme ohne Filter, die für anderweitige Zwecke erforderlich war, dann eine Aufnahme mit einem Blaufilter, dessen Durchlässigkeit etwa von λ 3700 bis λ 5250 reichte, eine weitere Aufnahme unter einem Grünfilter von der Durchlässigkeit λ 4850 bis λ 5875 und die vierte Aufnahme mit vorgesetztem Rotorangefilter, welches alle Wellenlängen kürzer als λ 5600 absorbierte. Die Expositionszeiten wurden dabei nach Tunlichkeit so bemessen, daß die den einzelnen Aufnahmen zukommenden Schwärzungskurven ziemlich gut aneinanderrückten, ohne sich dabei jedoch gegenseitig zu überdecken, daß also gleiche Photometerlöcher für alle vier, zu einer Serie gehörenden Teilexpositionen nahe gleiche Schwärzungen ergaben.

Eine zweite Prüfung erfolgte unter direkter Sonnenbeleuchtung, wobei behufs leichterer Rücksichtnahme auf die selektive Absorption der Atmosphäre, stets darauf Bedacht genommen wurde, daß die Zenithdistanz der Sonne etwa 30—40^0 betrug. Dieselbe nun direkt von der Sonne beschienene Papierfläche wurde hier mit einer kleinen Kamera, deren verschiebbare Kassette Serienaufnahmen nebeneinander zuließ unter denselben Filtern und unter entsprechender Variation der Expositionszeiten aufgenommen und dann durch Photometrie der Schwärzungen das Verhältnis der Expositionszeiten ermittelt, welches für die drei Filter gleiche Deckungen geliefert hätte.

Ziemlich häufig erfolgte dann noch eine dritte Prüfung, die in derselben Weise durchgeführt wurde, wie die Prüfung in direktem Sonnenlicht, und bei welcher die Beleuchtung der weißen Papierfläche durch zwei kleine, hintereinander geschaltete Bogenlampen (gewöhnliche Kohlen, Stromstärke 3 Amp.) besorgt wurde.

Die ganze Versuchsreihe war ursprünglich anderen Zwecken zugedacht, für die eine Ableitung des Exponenten p im Schwarzschildschen Schwärzungsgesetz $S = J \cdot t^p$ nicht nötig war. Eine solche Bestimmung von p hätte bekanntlich erfordert, daß die Aufnahmen am Röhrenphotometer für jedes Filter unter Variation der

Expositionszeit durchgeführt werden. Nun entfernt sich der Zahlenwert von p aber nach Schwarzschild niemals wesentlich von der Einheit. Sind die Expositionszeiten also nicht allzuviel verschieden, so darf bei befriedigender Annäherung überhaupt $p = 1$ gesetzt, also das einfache Reziprozitätsgesetz $S = J \cdot t$, das ja auch in der praktischen photographischen Sensitometrie breiteste Anwendung findet, untergelegt werden. In unserem Falle haben sich für das Verhältnis der Expositionszeiten $t_b : t_g : t_r$, das einzuhalten war, wenn unter dem Blau-, Grün- und Rotfilter gleiche Schwärzungen erzielt werden sollten, in den extremsten Fällen (Röhrenphotometer und Sonnenbeleuchtung) folgende Zahlen ergeben:

Röhrenphotometer: $t_b : t_g : t_r = 3 : 2{,}5 : 1$
Sonne: $= 1 : 2 \;\; : 2.$

Man wird mit Rücksicht auf die Kleinheit dieser Werte daher wohl annehmen dürfen, daß die bei der vorliegenden Untersuchung notgedrungen vorgenommene Unterlegung des einfacheren Reziprozitätsgesetzes eine nennenswerte Ungenauigkeit des Resultates nicht bewirkt hat.

Bereits die ersten Versuche ergaben, daß der Übergang von einer Lichtquelle zur anderen einfach dadurch zu bewerkstelligen ist, daß die sich bei der einen ergebenden Verhältnisse der Expositionszeiten $t_g : t_b$ und $t_r : t_b$, gleichgültig ob die panchromatische Sensibilisierung besser oder weniger gut gelungen war, stets mit denselben konstanten Faktoren zu multiplizieren waren, um die für die andere geltenden richtigen Werte zu erhalten. In diesen konstanten Faktoren müßten also die Temperaturunterschiede der verwendeten Lichtquellen trotz der großen Breite der von den Filtern durchgelassenen Spektralgebiete in ganz einfacher Form enthalten sein.

Die Temperaturen der am Röhrenphotometer verwendeten Metallfadenlampen, sowie der Bogenlampe waren leider unbekannt und die ursprüngliche Absicht, aus diesen Faktoren auf die Sonnentemperatur zu schließen, war daher nicht durchführbar. Es mußte also der umgekehrte Weg gegangen und versucht werden, unter Zuhilfenahme der effektiven Sonnentemperatur die Temperaturen der beiden anderen Lichtquellen zu ermitteln.

Setzt man für die Verhältnisse der Expositionszeiten

an der Glühlampe: $t_b : t_g : t_r = 1 : m_1 : n_1$
„ „ Bogenlampe: $1 : m_2 : n_2$
bei Sonnenlicht: $1 : m_3 : n_3$,

so lieferte eine Serie von rund 150 Sensibilisierungsproben zunächst für die Übergangsfaktoren mit großer Genauigkeit die Zahlenwerte

$$m_2 = 1{,}70\, m_1 \qquad n_2 = 4{,}21\, n_1$$
$$m_3 = 2{,}20\, m_1 \qquad n_3 = 6{,}80\, n_1.$$

Unter Verwendung der von Hertzsprung in Bd. IV, S. 46, dieser Zeitschrift gegebenen Zahlenwerte für die Logarithmen der Spektralintensitäten des schwarzen Körpers, die noch durch Berechnung der Werte für $\lambda = 0{,}35\ \mu$ ergänzt wurden, wurden zunächst die Energiekurven für verschiedene Werte von c/T (der Planckschen Gleichung) entworfen. Diese Kurven wurden dann, da die Rotempfindlichkeit der Emulsionen etwa bis λ 7000 reichte, entsprechend der Durchlässigkeiten der Filter zwischen den Wellenlängen 3700 bis 5250, 4850—5875 und 5600—7000 graphisch integriert und ergaben dadurch das Verhältnis $J_b : J_g : J_r$ der spektralen Gesamtintensitäten. Ebenso wurden in gleichen Intervallen von 0,05 μ die spektralen Intensitäten des Sonnenlichtes gerechnet, wobei die effektive Sonnentemperatur zu 6000° angenommen wurde, und diese Werte dann durch Anbringung der Extinktion auf den Grund unserer Atmosphäre bezogen. Als Transmissionskoeffizient p fanden dabei die Zahlen

$\lambda = 0{,}40\ \mu$	$p_\lambda = 0{,}640$	$\lambda = 0{,}60\ \mu$	$p_\lambda = 0{,}840$
$= 0{,}45$	$= 0{,}722$	$= 0{,}65$	$= 0{,}866$
$= 0{,}50$	$= 0{,}781$	$= 0{,}70$	$= 0{,}890$
$= 0{,}55$	$= 0{,}813$		

Verwendung, die Müller in seiner „Photometrie der Gestirne", S. 140, angibt.

Für die Sonnenstrahlung am Grund unserer Atmosphäre ergaben sich schließlich in den von Hertzsprung a. a. O. gewählten Einheiten auf diese Weise die Zahlen

$\lambda = 0{,}40\ \mu$	$\log J_{\lambda\odot} = 24{,}158$	$\lambda = 0{,}60\ \mu$	$\log J_{\lambda\odot} = 24{,}282$
0,45	24,250	0,65	24,260
0,50	24,291	0,70	24,230
0,55	24,294		

Die in gleicher Weise wie oben durch graphische Integration der mit mit ihnen erhaltenen Energiekurve die Verhältnisse

$$J_{b\odot} : J_{g\odot} : J_{r\odot}$$

ergaben.

Die gefundenen Verhältniszahlen hatten für verschiedene Temperaturen folgende Werte:

$c/T =$	$J_b : J_g : J_r =$
10	1 : 8,4 : 76
8	1 : 4,6 : 24
5	1 : 1,7 : 3,6
4	1 : 1,3 : 1,8
2,5	1 : 0,71 : 0,76
1,25	1 : 0,46 : 0,36
Sonne	1 : 1,6 : 2,0

Legt man diese für Grün und Rot gefundenen Zahlen je in ein Koordinatensystem aus c/T als Abszisse und J als Ordinate (Fig. 1),

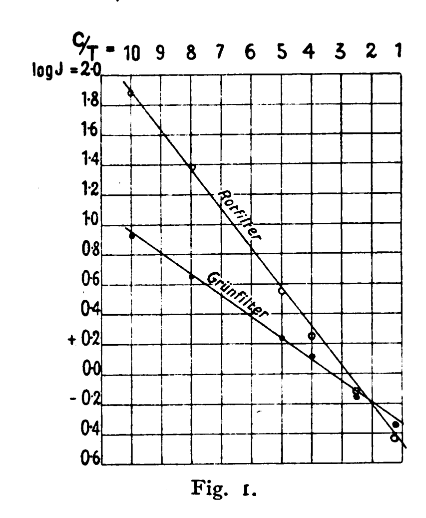


Fig. 1.

so zeigt sich, daß sie durch gerade Linien verbunden werden können, die etwa den Isochromaten an die Seite gestellt werden können.

Nimmt man nun die oben gegebenen Faktoren her und überlegt man, daß die beim Übergang von der Photometerlampe z. B. zum Sonnenlicht für Grün notwendig werdende Multiplikation des Verhältnisses $t_g : t_b$ der beiden Expositionszeiten für Grün und Blau mit 2,20 nichts anderes aussagt, als daß im Sonnenlicht im Verhältnis zum Blauanteil nur 1/2,2 Grünanteile vorhanden sind, so ergibt sich, daß man das für Sonnenlicht berechnete Flächen- oder Intensitätsverhältnis $J_{b\odot} : J_{g\odot} = 1 : 1,6$, wie es in der obigen Tabelle gegeben ist in das Verhältnis $J_b : J_g = 1 : 1,6 \cdot 2,2$ umändern muß, um die für die Photometerlampe tatsächlich vorhandene Relation Blau zu Grün zu erhalten.

Mit den aus der Versuchsreihe ermittelten Faktoren erhält man also

für die Photometerlampe (Metallfadenlampe) . . . . $J_b : J_g : J_r = 1 : 1{,}6 \cdot 2{,}20 : 2{,}0 \cdot 6{,}8$
$= 1 : 3{,}52 : 13{,}6$

für die Bogenlampe . . . . . $= 1 : 1{,}6 \cdot 1{,}70 : 2{,}0 \cdot 4{,}21$
$= 1 : 2{,}72 : 8{,}42$

Geht man mit diesen Zahlen in die isochrometerähnlichen Linien der Fig. 1 ein, so ergibt sich wieder

für die Metallfadenlampe
- aus J_g . . . . $c/T = 7{,}25$
- aus J_r . . . . $c/T = 7{,}20$

für die Bogenlampe . .
- aus J_g . . . . $c/T = 6{,}40$
- aus J_r . . . . $c/T = 6{,}40$

Setzt man noch $c = 14600^0$, so werden schließlich die absoluten Temperaturen

Metallfadenlampe . . . . $T = 2000^0$
Bogenlampe . . . . $T = 2300^0$

Man gelangt also selbst mit den drei für so große Spektralbereiche durchlässigen Filtern Temperaturen, die nach den bisherigen auf anderem Wege vorgenommenen Messungen als durchaus plausibel bezeichnet werden dürfen. Eine vergleichende Temperaturbestimmung ist also, einige auf ein bestimmtes Filtersystem bezogene tabellarische Vorbereitungen vorausgesetzt, sogar noch mit für größere Spektralgebiete durchlässigen Filtern aus einigen wenigen sensitometrischen Messungen auf photographischem Wege leicht und mit befriedigender Genauigkeit durchführbar.

Verwendet man strengere, nur für einige Hundert ÅE. durchlässige Selektivfilter, so wird man nicht nur durch die Möglichkeit einer Ausdehnung der Messungen auf eine größere Anzahl von Spektralgebieten, sondern auch dadurch, daß dabei der Einfluß der sich ja über das ganze Spektrum fortwährend ändernden Empfindlichkeit des Negativmaterials entsprechend ausgeschaltet werden kann, zu einer wesentlich höheren Genauigkeit gelangen können. Schließlich wird noch die Unterlegung des Schwarzschildschen Schwärzungsgesetzes, die durch Variation der Expositionszeiten bei den Aufnahmen am Röhrenphotometer leicht ohne große Komplikation vorbereitet werden kann, auch der rechnerischen Auswertung der Aufnahmen die wünschenswerte exakte Basis verleihen.

Eingegangen am 17. September 1922.



Ein Verfahren zur Herstellung verzerrungsfreier Gelatinereliefs nach dem Chrom-Gelatineverfahren, besonders für die Zwecke der subtraktiven Dreifarbenphotographie.

Von

R. Feulgen.

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Gießen.)

Bei dem im Pigmentprozeß notwendigen Übertragen des Pigmentpapiers auf die provisorische oder definitive Unterlage tritt beim Einweichen des Papiers in Wasser eine Dehnung auf, die zur Folge hat, daß die entstehenden Bilder sich hinsichtlich ihrer Konturen nicht mehr mit denen des Negativs decken und auch untereinander nicht gleich sind, da die Dehnung keine gleichmäßige ist. In der gewöhnlichen Bildnisphotographie spielen diese Verzerrungen keine Rolle, werden jedoch bei Pigmentbildern, die Meßzwecken dienen oder als Stereoskopbilder und vor allem als Teilbilder der subtraktiven Dreifarbenphotographie verwendet werden sollen, höchst störend empfunden. Zur Einschränkung dieser Unzuträglichkeiten hat man verschiedene Maßnahmen ergriffen.

Es ist z. B. empfohlen worden, das Kohlepapier vor dem Übertrag nur mit dem Pinsel zu befeuchten: hier besteht die Gefahr der Bildung von Luftblasen, und ferner wird die Schicht, die in kaum gequollenem Zustande der Unterlage angepreßt wird, beim Entwickeln leicht netzartig. Außerdem ist dazu zu bemerken, daß bei einer sehr kurzen Dauer der Anquellung schon Unterschiede von wenigen Sekunden beim Verweilen im Wasser verhältnismäßig große Unterschiede in der Wasseraufnahme und damit im Quellungszustande ausmachen.

Die N. P. G. in Berlin verwandte keine Pigmentpapiere, sondern Pigmentfolien. Bei diesen war die Pigmentgelatineschicht auf Celluloidfolien aufgetragen, und sie wurden nach dem Sensibilisieren durch den durchsichtigen Bildträger hindurch kopiert. Infolgedessen war ein Übertrag vor der Entwicklung garnicht nötig, und eine Verzerrung konnte daher nicht eintreten, vorausgesetzt, daß die Celluloidfolien sich nicht verzogen, was aber bekanntlich

in heißem Wasser sehr leicht erfolgt. Zudem waren diese Folien sehr teuer.

Die Gebrüder Lumière traten um die Wende des Jahrhunderts mit ihren nach der subtraktiven Methode hergestellten Dreifarbenphotographien an die Öffentlichkeit, die durch Übereinanderlegen der mit dem Pigmentprozeß hergestellten Teilbilder gewonnen waren. Durch komplizierte Überzüge von Gummi, Kollodium und Lack suchten sie das Papier ihres Kopiermaterials möglichst unausdehnbar zu machen.

Ich habe die Herstellung nicht verzerrter und mit den Konturen des Negativs identischer Pigmentbilder dadurch erreicht, daß ich die Pigmentgelatineschicht nicht auf Papier, sondern auf Glasplatten auftrug, so daß ich kein Pigmentpapier, sondern „Pigmentplatten" als Kopiermaterial erhalte. Der große Vorzug bei der Verwendung von Pigmentplatten besteht in der überaus leichten Präparation und Handhabung derselben, zumal es in den Standentwicklungsgefäßen Einrichtungen im Handel gibt, welche die gleichzeitige Verarbeitung (Sensibilisierung und Entwicklung) einer größeren Anzahl von Pigmentplatten gestatten, was vor allen Dingen für die Dreifarbenphotographie, bei der die drei Teilbilder ohnehin in gleicher Weise behandelt werden müssen, eine große Erleichterung bedeutet. Die Pigmentplatten werden genau so behandelt wie die Pigmentpapiere. Sie sind wie diese unbegrenzt lange haltbar und nicht lichtempfindlich. Durch Baden in einer Lösung von Kaliumbichromat werden sie in üblicher Weise sensibilisiert; bei größerer Anzahl bedient man sich hierbei eines Standentwicklungskastens aus Zink. Das Trocknen geschieht vor einem Ventilator und erfolgt besonders rasch, weil keine Papierunterlage vorhanden ist, die sich mit dem Sensibilisierungsbade vollgesaugt hat. Nach dem Trocknen wird die Platte kopiert, wobei sie mit der Schichtseite auf das Negativ gelegt wird.

Auch bei Verwendung von Pigmentplatten ist natürlich vor der Entwicklung ein Übertrag auf einen provisorischen Bildträger notwendig, und es lassen sich hierzu, wie bei der Verwendung von Pigmentpapieren, gewöhnliche Glasplatten benutzen, die zweckmäßig vorher mit einer Lösung von Gummi in Benzol übergossen worden sind, um ein späteres Ablösen und Übertragen auf den endgültigen Bildträger zu ermöglichen. Die Übertragung auf die provisorische Glasplatte gestaltet sich überraschend einfach, natürlich ohne Anwendung eines Gummiquetschers: Die kopierte Pigment-



platte wird bei zweimaligem Wasserwechsel[1]) in einer Schale mit ebenem Boden zwei bis drei Minuten in kaltem Wasser eingeweicht; sodann wird die mit der Gummilösung übergossene und getrocknete Glasplatte, die als provisorischer Bildträger dienen soll, unter Vermeidung von Luftblasen mit der präparierten Seite nach abwärts auf die unter Wasser liegende „angequollene" Pigmentplatte gelegt, was am besten dadurch geschieht, daß man erst eine Kante auflegt und dann die ganze Platte heruntersinken läßt. Nachdem die Platten mit den Fingern genau übereinander fixiert sind, wird die obere mit etwa 1,5 kg (für das Format 9 × 12) beschwert. Dies geschieht zweckmäßig durch Verteilen von fünf kleinen Glasflaschen, die mit Schrot oder dergl. gefüllt sind, auf der Platte. Man läßt jetzt die beiden Platten eine halbe Stunde ruhig liegen und schreitet zur Entwicklung, indem man sie in eine Schale mit warmem Wasser legt. Hier löst sich die nicht belichtete Gelatine; die vorher untrennbaren Platten werden infolgedessen leicht zueinander verschieblich und können durch Abziehen in der Richtung ihrer Ebenen mühelos voneinander getrennt werden, da die sich lösende Gelatine das Gleiten sehr begünstigt. Eine Gefährdung des Bildes hierbei habe ich niemals beobachtet. Es wäre verfehlt, die Platten anders als unter Benutzung dieses Umstandes trennen zu wollen. Bei Verwendung eines Standentwicklungskastens aus Zink mit hochstellbarem und oben feststellbarem Einsatz gestaltet sich die Entwicklung noch viel bequemer: Die Platten werden in das durch Unterstellen eines Brenners auf 40° erwärmte Wasser senkrecht eingestellt und nach einigen Minuten die eine von den Platten erfaßt und hochgehoben. Hierbei bleibt die andere Platte infolge ihrer Schwere ruhig stehen, und die Platten gleiten leicht voneinander. Die herausgehobene Platte wird nun in eine freie Nut eingesetzt und die Entwicklung zu Ende geführt. Die weitere Verarbeitung der Pigmentbilder geschieht in der bekannten Weise.

Nun zur Theorie der Methode: Jeden, der mit dem Pigmentverfahren vertraut ist, muß der beschriebene Arbeitsgang überraschen, ganz besonders, wenn ich bemerke, daß — wenigstens gilt dies für ein Format 9 × 12 — gar keine besonders ebenen Glasplatten nötig sind, sondern daß ganz gewöhnliche moderne (d. h. dünne) Negativglasplatten ausreichen. Man muß nämlich einwenden,

[1]) Ist das Wasser sehr luft- oder kohlensäurehaltig, so ist es entweder durch Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe oder durch Auskochen zu entgasen.



daß die Glasplatten gar nicht eben sind, daß also bei dem beschriebenen Übertrag unter Wasser der provisorische Bildträger, der ebenso starr ist wie die Pigmentplatte, sich zweifellos an vielen Stellen garnicht an die Gelatineschicht der Pigmentplatte anlegen kann und, da wegen der Starrheit der Platten die Anwendung eines Gummiquetschers ausgeschlossen ist, so kann man das Gefühl nicht loswerden, daß an den „hohl“liegenden Stellen ein Abschwimmen von Bildteilen bei der Entwicklung eintritt. Zahlreiche Versuche haben mir nun gezeigt, daß diese Bedenken unbegründet sind. Vor dem Übertrag werden die Pigmentplatten wenige Minuten in Wasser „angequollen“. Die Gelatine verfügt, zumal ihr Auftrag reichlich bemessen ist, über ein erhebliches „Reservequellungsvermögen“. Zweifellos liegen im ersten Moment des Aneinanderbringens der Platten manche Stellen hohl; aber das Zusammenbringen vollzog sich unter Wasser, in den Hohlräumen befindet sich daher Wasser, und dieses bewirkt eine weitere Quellung der darunterliegenden Gelatinemassen, bis diese durch das Wasser gleichsam hindurchgequollen sind und sich an der Fläche des gegenüberliegenden Bildträgers fest angelegt haben. Zu eben diesem Zwecke bleiben die beiden Platten, nachdem sie in Kontakt gebracht worden sind, auch etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde unter Wasser beschwert liegen, bevor sie entwickelt werden.

Das Hineinquellen der Gelatine in die mit Wasser ausgefüllten Hohlräume hat natürlich seine Grenzen, und es ist selbstverständlich, daß Platten mit zu großen Unebenheiten nicht brauchbar sind. Wie aber erwähnt, gebrauche ich stets alte Negativplatten und habe sie für das Format 9 × 12 sehr geeignet gefunden. Je größer das Format, desto höhere Ansprüche muß man an die Platten stellen, und u. U. ist daher die Verwendung von Spiegelglasplatten angezeigt. Allgemein kann man sagen, daß, je unebener die Platten, desto länger sie vor der Entwicklung in Kontakt liegen bleiben müssen. Ferner kann man durch dickeren Auftrag der Gelatine ihr „Reservequellungsvermögen“ beträchtlich erhöhen. Für das Format 9 × 12 hat sich die Verwendung von 0,8 g Gelatine auf jede Platte als ausreichend erwiesen.

Die beschriebene Methode des verzerrungsfreien Übertrags mittels Pigmentplatten benutze ich vor allem bei der Herstellung von Teilbildern für die subtraktive Dreifarbenphotographie, sie haben hier auch den Vorteil der schnellen und bequemen Präparation, was für Versuche im Laboratorium wesentlich ist.

Will man für solche Zwecke ein farbloses Gelatinerelief herstellen, das später in den betreffenden Farben angefärbt werden soll, so muß der Gelatine ein leicht entfernbares Pigment zugesetzt werden, das erstens die Entstehung eines zu hohen Reliefs verhindern und zweitens eine Beurteilung während der Entwicklung ermöglichen soll. Zu diesem Zwecke ist Bromsilberemulsion empfohlen worden. Ich halte ein derartiges Kopiermaterial für sehr unzweckmäßig, weil die resultierenden Bilder weißlich sind und sich daher schlecht beurteilen lassen, weil ferner bromsilberhaltiges Kopiermaterial nicht haltbar ist, und weil endlich das Bromsilber die Benutzung der so bequemen Entwicklungsgefäße aus Zink ausschließt (Zink reduziert Bromsilber).

Die Gebrüder Lumière setzten ihrer Gelatine Cochinillerot zu. E. König[1]) empfiehlt zu diesem Zwecke Echtrot. Beide Farbstoffe halte ich ebenfalls für ungeeignet. Sie sind nämlich nicht wasserecht, sollen es ja auch nicht sein, da sie aus der Schicht wieder ausgewaschen werden müssen; sie gehen daher schon während der Entwicklung zum größten Teil wieder aus der Gelatine heraus und machen die Beurteilung des Entwicklungsprozesses illusorisch. Außerdem muß das sensibilisierende Bichromat bereits vor dem Gießen der Platten bezw. der Papiere der Gelatine zugesetzt werden, weil die mangelhafte Wasserechtheit dieser Farbstoffe ein Sensibilisieren durch Baden nicht zuläßt. Da bichromathaltige Gelatineschichten nicht haltbar sind, so kann man sich das Kopiermaterial nicht auf Vorrat herstellen, was eine schwerwiegende Komplikation bedeutet.

Ich verwende als Farbstoff, der der Gelatine vor der Präparation der Pigmentplatten zugesetzt wird, das „Pinatypierot F" der Höchster Farbwerke. Dieser Farbstoff ist genügend wasserecht und muß daher durch einen chemischen Eingriff nach der Entwicklung zerstört werden. Dies ist deswegen besonders einfach, weil die Höchster Farbwerke als „Entfärbungssalz" ein Präparat in den Handel bringen, das den Farbstoff in wenigen Augenblicken zerstört. Dieses Entfärbungssalz hat eigentlich den Zweck, Rotdruckplatten der Dreifarbenpinatypie, die beim längeren Gebrauch zu dicht geworden sind, zu entfärben. Übrigens kann man zur Zerstörung (Oxydation) des Farbstoffes auch ein (mit Essigsäure) angesäuertes Bad von Kaliumbichromat (4%) benutzen.

[1]) E. König, Die Farbenphotographie. Verlag von Gustav Schmidt, Berlin.

Herstellung der Pigmentplatten.

Man stellt sich eine 4 %ige Lösung von Pinatypierot F her, indem man 4 g dieses Farbstoffes in einer Reibschale zuerst trocken pulverisiert, dann mit etwas Wasser verreibt, 2 ccm conc. Ammoniak (spez. Gew. 0,91) zusetzt, auf 100 ccm auffüllt und filtriert.

10 g beste Speisegelatine werden mit mehreren Litern Wasser übergossen und mehrfach mit Wasser ausgewaschen, indem man die unter Umrühren gequollene Gelatine auf ein Sieb gießt, das Wasser abfließen läßt, die Gelatine in das Gefäß zurückbringt und mit neuen Portionen Wasser dialysiert. Die ausgewaschene und auf dem Sieb abgetropfte Gelatine bringt man jetzt in ein tariertes Becherglas, setzt etwa 20 ccm der Farbstofflösung hinzu und soviel Wasser, bis das Gesamtgewicht 100—120 g beträgt, erwärmt unter Umrühren auf dem Wasserbade schnell auf 70—80° und filtriert die heiße Gelatinelösung durch ein angefeuchtetes Faltenfilter. Etwaige Luftblasen, die man nach oben steigen läßt, kann man durch Aufbringen eines Tropfens Äther entfernen. 8 ccm dieser Gelatinefarbstofflösung gießt man in üblicher Weise auf jede 9 × 12 Platte, die auf einem Nivelliergestell ausgerichtet liegt. Nach dem Erstarren läßt man trocknen. Das Sensibilisieren erfolgt durch 2 Minuten langes Baden in einer 4 %igen Lösung von Kaliumbichromat (18° Temperatur), der man tropfenweise soviel starkes Ammoniak zugesetzt hat, bis die Farbe eben strohgelb geworden ist.

Zur Herstellung der Gummilösung preßt man in eine Flasche mit Benzol soviel Gummilösung (in Fahrradgeschäften tubenweise zur Schlauchreparatur erhältlich), bis die Lösung eben etwas viskös erscheint.

Eingegangen am 25. Oktober 1922.

Über räumliche Wirkungen an bewegten Gegenständen und Bildern bei Verdunkelung eines Auges mittels eines Grauglases.

Von

F. Hauser.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Emil Busch A.-G. opt. Ind., Rathenow.)

Mit 2 Figuren im Text.

Störungen, die bei der Auswertung stereophotogrammetrischer Aufnahmen mit dem Stereoautographen sich zeigen, wenn die beiden Bilder nicht genau gleich hell sind, haben zu Pulfrichs Stereophotometer geführt.[1])

Die physiologische Erklärung findet die erwähnte Störung wie die Wirkungsweise des neuen Photometers darin, daß die zwischen Lichtreiz und Lichtempfindung verstreichende Zeit bekanntlich um so größer ist, je geringer der Lichtreiz ist. Demzufolge scheint sich ein in einer Ebene senkrecht zur Blickrichtung bewegter Körper vor oder hinter dieser Ebene zu bewegen, wenn man bei zweiäugiger Betrachtung dieses Körpers für ein Auge etwa durch Vorhalten eines Grauglases den Lichtreiz schwächt.

Nehmen wir an, wir halten das Grauglas vor das rechte Auge. Der Körper bewege sich zunächst von links nach rechts. Das unverdunkelte linke Auge sieht ihn dann näher an seinem jeweiligen tatsächlichen Ort als das verdunkelte rechte Auge, da bei letzterem zwischen Reiz und Empfindung eine längere Zeitspanne verstreicht als bei ersterem. Fig. 1 veranschaulicht dies. K ist der Körper, L das linke, R das rechte Auge, G das vor letzteres gehaltene Grauglas, r die Stelle, an der das rechte Auge den Körper sieht, l diejenige, an der das linke ihn wahrnimmt. Das Bild B des Körpers sehen wir in dem Schnittpunkt der von R nach r und von L nach l laufenden Sehstrahlen, also hier vor der tatsächlichen Bewegungsebene. Denken wir uns dagegen die Bewegungsrichtung umgekehrt, so sehen wir das Bild B hinter der tatsächlichen Bewegungsebene, wie Fig. 2 sofort zeigt.

[1]) Vgl. C. Pulfrich, Jena. Die Stereoskopie im Dienste der isochromen und heterochromen Photometrie. Die Naturwissenschaften **10**. 1922. 553—564. 569—574. 596—601. 714—722. 735—743 und 751—761.



Verdunkelt man das linke Auge statt des rechten, so ändert sich die Erscheinung entsprechend: Die Bewegung von links nach

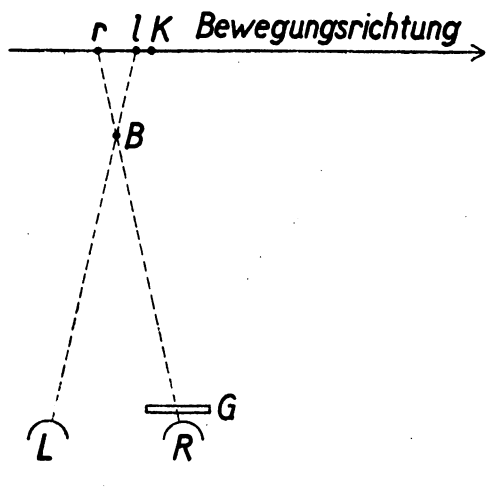


Fig. 1.

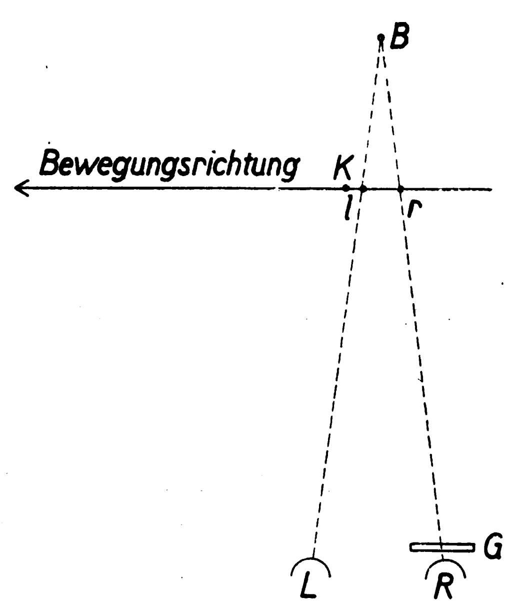


Fig. 2.

rechts scheint hinter ihrer tatsächlichen Bahn zu erfolgen, die Bewegung von rechts nach links dagegen vor derselben.

Betrachtet man einen in einer Ebene hin- und hergehenden Gegenstand, so durchläuft dessen Bild eine geschlossene Kurve, und zwar bei Verdunkelung des linken Auges im Sinne des Uhrzeigers, bei Verdunkelung des rechten Auges im entgegengesetzten Sinne. Um sich diese Erscheinung in einfachster Weise vorzuführen, genügt bereits ein Bleistift, den man vor einem hellen Fenster hin und her bewegt.[1]) Deutlicher tritt sie zutage, wenn man einen Gegenstand an einer etwa $1^1/_2$ m langen Schnur aufhängt und in einer senkrecht zur Blickrichtung gelegenen Ebene hin- und herpendeln läßt. Ohne weitere Vorbereitung kann man diesen Versuch auch mit einer elektrischen Hängelampe durchführen. Man kann bei ihm zugleich eine weitere psychologisch interessante Wahrnehmung machen: betrachten wir einen in einer Kurve schwingenden Gegenstand, so erscheint uns derselbe infolge der perspektivischen Verkürzung in dem entfernteren Teil der Kurve kleiner als in dem uns näher gelegenen. Von dem in einer Ebene senkrecht zur Blickrichtung schwingenden Gegenstand wird dagegen auf unserer Netzhaut ein stets nahezu gleich großes Bild entworfen, auch wenn er sich infolge Verdunkelung des einen Auges scheinbar auf einer Kurve bewegt. Das Ausbleiben einer perspektivischen Verkürzung bei der Kurvenbewegung widerspricht aber unserer Erfahrung und täuscht uns daher eine Größenänderung des bewegten Gegenstandes vor: während er sich von uns fort bewegt, scheint er zu wachsen, während er sich auf uns zu bewegt, scheint er dagegen zusammenzuschrumpfen. Besonders deutlich tritt die Erscheinung bei abgerundeten Formen, wie sie z. B. eine elektrische Glühlampe aufweist, zutage.

Die Betrachtung der Fig. 1 führt unmittelbar auf eine praktische Anwendung, nämlich zur Ermöglichung des körperlichen Sehens in bestimmter Richtung bewegter Bilder bei kinematographischen Vorführungen. Denken wir uns z. B. im Vordergrunde eine von links nach rechts (rechts nach links) erfolgende Bewegung, so werden die an dieser Bewegung teilnehmenden Bildteile bei Verdunkelung des rechten (linken) Auges sich scheinbar vor der Projektionsfläche bewegen, wodurch ein äußerst plastischer Eindruck erzielt wird.

Der Eindruck des Körperlichen wird hierbei dadurch erhöht, daß das in der Bewegungsrichtung liegende rechte (linke) Auge ein

[1]) Vgl. C. Pulfrich a. a. O., S. 558.

früher aufgenommenes Bild sieht als das andere Auge und somit den Gegenstand mehr von vorne sieht als letzteres. Die Blicke beider Augen umfassen also den Gegenstand in ähnlicher Weise wie beim wirklichen körperlichen Sehen. Besonders geeignet sind nicht zu hastig erfolgende Bewegungen, die noch nicht „flimmernd" erscheinen und mit den Augen ununterbrochen verfolgt werden können. So erzielten z. B. vorübermarschierende Truppen bei den betreffenden Beobachtern den Eindruck plastischer Wirklichkeit.

Die Anwendung der Methode ist zunächst freilich eine verhältnismäßig beschränkte, doch soll versucht werden, sie weiter auszubauen.[1]) Erwähnt sei noch, daß sie in gewisser Beziehung der von Raleigh[2]) angewandten ähnlich ist, wenn sie auch viel einfacher als diese sich gestaltet. Bei dem Verfahren Raleighs wird ein in gewöhnlicher Weise aufgenommener Kinofilm zweimal kopiert. Dann läßt man die beiden Kopien nebeneinander durch ein Stereoskop laufen. Hierbei werden den beiden Augen zur selben Zeit nicht dieselben Aufnahmen vorgeführt, sondern zeitlich etwas auseinanderliegende. Die gegenseitige Verschiebung der beiden Bilderreihen wird dabei verschieden gewählt, je nach der gewünschten Stärke der körperlichen Wirkung, nach dem Zeitraum zwischen zwei Einzelaufnahmen, nach der Geschwindigkeit und Richtung der aufgenommenen Bewegung und endlich nach der Entfernung des Gegenstandes von der Kamera. Da dieses Verfahren im Gegensatz zu dem hier angegebenen eine wirkliche stereoskopische Betrachtung mittels stereoskopischer Betrachtungs- und Vorführungsapparate erfordert, stehen seiner praktischen Einführung naturgemäß fast alle die Schwierigkeiten entgegen wie den übrigen bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Erzeugung stereoskopischer kinematographischer Bilder.

---

[1]) Von dieser Absicht geleitet, hat die Firma Busch das beschriebene Verfahren zum Patent angemeldet.

[2]) Vgl. Jahrbuch für Photographie u. Reproduktionstechnik für das Jahr 1900. Herausgegeben von Hofrat Dr. J. M. Eder. S. 423–425.

Eingegangen 3. Oktober 1922.

Photochemische Studie.

XV. Über das Problem des Sehens.

(Kritische Betrachtungen.)

Von

J. Plotnikow.

Man weiß zwar, daß im Auge sich ein Farbstoff befindet, der als Sehpurpur (Rhodopsin) benannt wird, und der im Lichte ausbleicht, aber das genügt noch nicht, um diese Reaktion als die ausschlaggebende für die Lichtempfindung zu halten.

Wir kennen die chemische Struktur des Sehpurpurs nicht und deshalb wissen wir auch über seine photoaktive Komponenten und über seine Streifen der photochemischen Absorption nichts. Bei starker und langer Belichtung bleicht er bekanntlich aus. Es ist aber auch eine bekannte Tatsache, daß dieser Prozeß des Ausbleichens des Sehpurpurs viel langsamer vor sich geht, als der Prozeß der Lichtempfindung. Der letztere erfordert eine Zeit von Bruchteilen einer Sekunde (0,07″) und der erste einige Minuten, um kaum wahrnehmbare Veränderungen konstatieren zu können. Und diese Tatsache gibt viel zu denken. Unwillkürlich erhebt sich der Zweifel, ob diese Ausbleichreaktion der ausschlaggebende Faktor für die Lichtempfindung ist. Wir wissen auch nichts über den chemischen Charakter des Ausbleichens: ob das eine Oxydation, eine Reduktion, ein Zerfall, eine Synthese, oder eine intramolekulare Umlagerung ist? Ob dieser Prozeß allein für sich stattfindet oder das Medium dabei eine Rolle spielt und welche? Ob dieser Farbstoff die Hauptreaktionskomponente ist oder nur ein photochemischer Katalysator, ähnlich dem Chlorophyll, der sich nebenbei auch selbst verändern kann? Ob nicht andere Photokatalysatoren vorhanden sind, die die Hauptrolle spielen oder das Entstehen des Farbenempfindens stark beeinflussen und die noch nicht entdeckt worden sind? So enthält z. B. Chorophyll kein Fe, sondern Mg in seinem Molekül, aber ohne Eisen kann kein Chlorophyll entstehen und somit auch keine Pflanze wachsen. Ob eine künstliche Einführung von derartigen Katalysatoren ins Auge. das Sehvermögen und die Farbenempfindlichkeit zu ändern imstande ist? In welcher Beziehung steht die Dunkeladaption des Auges, bei der bekanntlich der Sehpurpurgehalt vermehrt wird, zu der Funktion des Farbenempfindens? Wie kommt das, daß an Stelle des deutlichsten Sehens kein Seh-

purpur nachweisbar ist? Ob nicht die photogalvanischen und photoelektrischen Erscheinungen, deren Vorhandensein experimentell nachgewiesen ist, hier die erste Rolle spielen? Das sind alles Fragen, die auf Grund des vorhandenen, zwar sehr umfangreichen Versuchsmaterials, noch nicht beantwortet werden können, und nur ein enges Zusammenarbeiten der Physiologen, Chemiker, Physiker und Photochemiker, kann uns zur Lösung dieses Problems führen. Dabei muß noch besonders betont werden, daß nur die Versuche vom Werte sein können, die mit dem Sehpurpur und anderen dabei in Frage kommenden Komponenten selbst ausgeführt und nachher am lebenden Auge nachgeprüft werden; einseitige Analogieschlüsse nach Farbstoffausbleichreaktionen zu ziehen, wie es z. B. Weigert getan hat, deren Mechanismus uns auch noch ganz unbekannt ist, ist sehr gewagt und kann zur Klärung der Sache wenig beitragen, eher umgekehrt nur Verwirrung bringen.[1])

[1]) Den Leser, der sich für diese Sache interessiert, möchte ich auf die Arbeiten von Lasareff in Moskau, auf den Vortrag von Fröhlich in Wien (Biol. Ges. 13. März 1922, „Über Elektro-Physiol. Therapie des Sehens") und auf die folgende Literatur der letzten Zeit aufmerksam machen:

J. Joly, A Quantum Theory of Colour Vision. Proc. Roy Soc. London (13) **92.** 219. 1921.

H. Koellner, Über Theorien des Farbensinnes. Münch. med. Wochenschr. **68.** 1045. 1921.

F. W. Edridge-Green, New Facts of Colour Vision Nature **107.** 826. 1921.

E. Chaffee and W. Bovie, Photo-Elektric Potentials from the Retina. Phys. Rev. (2) **18.** 131. 1921.

H. Schulz, Zunahme der Farbenempfindlickeit bei Einführen von Digitalis. Pflügers Arch. Physiol. **156.** 610.

Liesegang, Sensibilisierung der Netzhaut des Auges durch Santonin. Photogr. Rundschau **55.** 382. 1916.

Beckesches natürliches Farbensystem. Chem.-techn. Ind. 1011. 1921.

L. Troland, Brill. and Chroma in relation to zone theorie of vision. Journ. opt. Soc. Amer. **6.** 3. 1922.

Schjeldrup, Zeitschr. f. Sinnesphys. **51.** 19. 1920.

F. Schanz, Physikal. Vorgänge bei optischer Sensibilisation. Pflügers Arch. **190.** 313. 1921.

H. Lange und M. Simon, Über Phosphorsäureausscheidung der Netzhaut bei Belichtung. Kleine Wochenschr. **1.** 70. 1921.

F. Schanz, Das Sehen der Farben. Z. Augenheilk. **96.** 311. 1921; **47.** 45. 1922. Münch. med. Wochenschr. **68.** 1390. 1921.

F. Weigert, Z. Phys. Chem. **100.** 527. 1922. Pflüg. Arch. **190.** 177. 1921. Über seine Arbeiten über das Farbenausbleichen, siehe meine Kritik in der XIV. Photochem. Studie dieser Zeitschr. Heft 6, Bd. 21.

Eine umfassende Literaturzusammenstellung bis zur letzten Zeit findet der Leser bei:

C. Heß, Gesichtssinn. Winterstein Handbuch **4.** 785.

Agram, Kgl. Technische Hochschule. Phys.-Chem. Institut.

(Eingegangen am 30. August 1922.)

Photochemische Studie.

XVI. Über die Ungültigkeit des photoelektrischen Gesetzes für photochemische Vorgänge.

(Kritische Betrachtungen.)

Von

J. Plotnikow.

Diese Abhandlung kann als Fortsetzung der XIV. Photochem. Studie (Heft 6, Bd. 21 dieser Zeitschr.) gelten. Wenn ich nochmals zu diesem Thema greife, so rührt das daher, weil es sich hier um die für die Photochemie so wichtige Sache der Stabilisierung ihrer Grundlagen handelt. Jeder Beitrag, der eine Klärung bringt und Verwirrung aus dem Wege schafft, kann meines Erachtens nur willkommen sein. Seit der letzten Publikation hat sich neues interessantes Material angesammelt, deren Besprechung ich für erwünscht erachte.

Das photoelektrische Gesetz ist in dem Falle streng gültig, wenn wir einem freien Elektron die Energie $h\nu$ geben. Dann erhält es seine Geschwindigkeit V und seine Bewegungsenergie wird dem aufgenommenen Lichtquantum gleich sein, d. h. daß

$$\frac{m v^2}{2} = h\nu$$

ist.

Die im Metall sich frei bewegenden Leitungselektronen nähern sich diesem ideellen Falle am meisten. Sie erfordern zum Austritt des Elektrons aus dem Metall einen geringen Aufwand der Energie und die weitere Energie wird zu dem freien Flug verwendet. Darum muß hier dieses Gesetz gültig sein, was auch zutrifft. Dagegen überall, wo es sich um ein Losreißen des Elektrons aus dem Molekülverbande, d. h. zur Überwindung der chemischen Kräfte handelt, muß dieses „photophysikalische“ Gesetz sich als ungültig erweisen und durch ein anderes „photochemisches“ ersetzt werden.[1]) So ver-

[1]) Die Zusammenstellung der Literatur über diese Frage findet der Leser bei Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin 1921; Bavink, Quantentheorie usw. Berlin 1922; Gerlach, Exper. Grundl. d. Quantentheorie, Braunschweig 1922. Hughes, Lichtelektrizität, Leipzig 1915. Vgl. auch die Bedenken gegen diese Formel von A. Byk, Zeitschr. f. wiss. Phot. 21. 197. 1922, von Pringsheim, Zeitschr. f. Physik 10. 182. 1922 und von Ornstein und Burger, Akad. Wetens. Amsterdam 29. 37. 1920. Herr Weigert wird wohl einsehen müssen, daß er auch bei den Physikern keine Hilfe zur Rettung dieser Formel zu erwarten hat. (Vgl. seine Bemerkung: Pot. Koresp., S. 94, Festnummer 1922.) Eine umfassende Besprechung dieser Fragen findet der Leser auch in meinem demnächst erscheinenden neuen Werke „Grundriß der Photochemie“ (Berlin 1923).

sagt z. B. bei dem „selektiven" photoelektrischen Effekte, wo es sich um Lichtabsorption und nachherige Lostrennung des Elektrons aus der Molekel handelt, diese Formel vollständig. Auch andere Beispiele können wir angeben, die uns zeigen sollen, daß auch in dem Primärstadium der Lichteinwirkung auf ein Molekül oder Atom diese Formel versagt.

Boos[1]) hat z. B. gefunden, daß die Ionisation, die durch absorbierte Röntgenstrahlen hervorgerufen wird, diesem Gesetze nicht folgt. Es wurden Messungen bei Wellenlängen 0,325 und 0,56 Å. gemacht, es hat sich ergeben, daß die kürzeren Wellen bei gleich großer absorbierten Energie eine viel kleinere ionisierende Wirkung ausüben, als die längeren. Also hat hier das Experiment gerade das entgegengesetzte Resultat ergeben, als es nach diesem Gesetze sein sollte. Ähnliche Unstimmigkeiten haben Gudden und Pohl[2]) bei ihren Messungen der lichtelektrischen Leitfähigkeit des Diamantes erhalten. Die Zahl der gebildeten Elektronen war viel geringer als die Zahl der absorbierten Lichtquanten. Es sei hier noch an eine ältere interessante Beobachtung von Marx[3]) erinnert, daß bei Alkalimetallen ein Elektron durch einen winzigen Teil von $h\nu$ losgetrennt wird. Volmer und Riggert[4]) haben die Elektronenabspaltung bei Anthrazenphotopolymerisation in Form des lichtelektrischen Stromes gemessen und gefunden, daß er der absorbierten Lichtmengen, unabhängig von der Wellenlänge proportional ist, wie es laut dem photochemischen Absorptionsgesetz von Grotthuss-van't Hoff[5]) und nicht nach der Einstein-Formel sein soll. Auch bei anderen Erscheinungen, die durch das absorbierte Licht hervorgerufen werden, wie z. B. Fluoreszenz müssen wir ähnliche Resultate erwarten. Und das trifft auch zu. So hat z. B. Wawilow[6]) das Fluoreszenzlicht und die Absorption bei einer Reihe von fluoreszierender Körper gemessen und gefunden, daß die

---

[1]) Boos, Zeitschr. f. Physik **10**. 1. 1922.

[2]) Gudden und Pohl, Zeitschr. f. techn. Physik **3**. 199. 1922.

[3]) Marx, Ann. d. Phys. (4) **41**. 161. 1913; Marx und Lichtenecker, id. S. 124.

[4]) Volmer und Riggert, Zeitschr. f. physik. Chem. **100**. 266. 1922; Riggert, Dissert. Hamburg 1921.

[5]) Herr Weigert nimmt gegen diese Bezeichnung des Gesetzes Stellung (Phot. Korresp., S. 94, Festnummer 1922), obgleich ich in meinem Lehrbuch der „Allgemeinen Photochemie", S. 52 und S. 3 die Gründe dazu angeführt habe.

[6]) Wawilow, Phil. Mag. (6) **43**. 307. 1922.

spezifische Fluoreszenz der absorbierten Lichtenergie, unabhängig von der Wellenlänge, proportional ist. Goldmann[1]) hat seinerzeit bei Photozellen aus fluoreszierenden Substanzen gefunden, daß der Photostrom, d. h. die Zahl der gebildeten Elektronen der absorbierten Lichtenergie proportional ist, also wieder entgegen der Einstein-Formel. Die letztere hat sich bei der Zersetzung von H_2O_2, wie es kürzlich von Kornfeld[2]) nochmal bewiesen wurde, vollständig ungültig erwiesen. Auch komplizierte und für derartige Prüfungen vollständig ungeeignete Reaktion, wie die Zersetzung von Silbersalzen in photographischen Platten, wurde von manchen Autoren zur Prüfung des Gesetzes herangezogen, wobei sich einander widersprechende Resultate ergeben haben.[3]) Man muß erst weitere Versuche und Nachprüfungen von verschiedenen Seiten und nach verschiedenen Methoden abwarten, um sich ein Urteil über die Vorgänge, die sich in den photographischen Platten abspielen, verschaffen zu können.

Es fragt sich weiter, wie soll man auch die wenigen gefundenen Übereinstimmungen mit der Einstein-Formel erklären? Betrachtet man diese Fälle näher, so sieht man sofort, daß es sich ausschließlich um die Elemente der sieben Gruppen handelt, die in photochemischer Hinsicht viel Ähnlichkeit aufweisen. Sie besitzen bekanntlich alle den großen photochemischen Temperaturkoeffizienten 1,40, so daß die Übereinstimmung für andere Temperaturen schon nicht vorhanden sein wird. Weiter besitzen die Halogene zwei Streifen der photochemischen Absorption: im blauvioletten Teile und im Ultraviolett. Die Übereinstimmung hat sich nur für irgendeinen Teil ergeben. Weiter sind die Halogene sehr photoaktiv und treten immer als starke photoaktive Komponenten oder Katalysatoren auf. Man muß erst den Verlauf dieser Reaktionen gründlich studieren, damit man sicher ist, daß hier keine autokatalytischen Vorgänge vorhanden sind. Hoffentlich wird sich dann die Erklärung

[1]) Goldmann, Ann. d. Phys. **27.** 449. 1908.

[2]) Kornfeld, Zeitschr. f. wiss. Phot. **21.** 197. 1922.

[3]) Eggert und Noddak, Ber. Akad. 631. 1921; Weigert, daselbst S. 641 Zeitschr. f. phys. Chem. **90.** 499. 1921. Vgl. Trivelli u. Righter, Phil. Mag. (6) **44.** 252. 1922; Silberstein, id. S. 257; Noddak, Streuber u. Scheffers, Ber. Ak. **20.** 210. 1922; Schwarz u. Stock, Ber. Ber. **54.** 2111. 1921, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22.** 26. 1922; Fajans, Vortrag auf Naturforschervers., Leipzig und and. Nach Weigert soll das Chlorsilber überhaupt „nicht lichtempfindlich" sein. Siehe darauf die Antwort von Lüppo-Cramer, Phot. Korresp., S. 49, Festnummer 1922.

dieser Anomalien von selbst ergeben. Denn dieses Gesetz kann nur bei normalem Reaktionsverlauf geprüft werden, der frei von Katalyse, Autokatalyse und verschiedenen anderen Nebenvorgängen ist, weil nur dann die photochemisch absorbierte Lichtenergie richtig eingeschätzt werden kann. Die Übereinstimmung der meisten dieser Fälle kann als züfällige angesehen werden.

Auf Grund des eben Gesagten und den Angaben, die in der XIV. Photochemischen Studie gemacht wurden, muß man den Schluß ziehen, daß das photoelektrische Gesetz für die photochemischen Vorgänge nicht anwendbar ist und durch eine andere kompliziertere Funktion von $F(h\nu)$ ersetzt werden muß. Bei meiner früheren Zusammenstellung der Beispiele habe ich absichtlich nur die Fälle gewählt, die von verschiedenen Autoren zwecks direkter Prüfung des Gesetzes ausgeführt wurden. Nernst hat bei seinem Vortrage auf der Naturforscherversammlung in Leipzig eine größere Zahl von Beispielen angeführt, in dem er auch die Fälle angegeben hat, bei denen aus den Versuchen der Autoren die Prüfung des Gesetzes rechnerisch vollzogen werden konnte. Bei mir ergeben aus 13 Beispielen nur 4 Beispiele leidliche Übereinstimmung, bei Nernst nur 6 Beispiele aus 27. Wenn auch noch andere Beispiele hinzugefügt wären[1]), die noch nicht angeführt worden sind, so würde die Verschiebung zu Ungunsten der Einstein-Formel noch größer sein. Nernst sieht auch die Ungültigkeit der Formel vollständig ein und will sie durch eine andere Hypothese ersetzen, indem er annimmt, daß die Elektronen durch $h\nu$-Absorption nicht abgespalten werden, sondern daß das Molekül ein $h\nu$ aufnimmt und in einen anderen energiereicheren Zustand übergeht. Dieser neue Quantenzustand kann aber bei demselben $h\nu$ bei verschiedenen Molekülen verschieden sein. Diesen Gedanken hat schon Bohr ausgesprochen und Stern und Volmer[2]) zur Erklärung mancher photochemischen Erscheinungen verwendet. Das ist als ein Schritt vorwärts zu bezeichnen, weil dadurch endlich der Chemismus in diese Frage eingeführt wird, denn diese verschiedenen Bohrschen Quantenzustände müssen von der chemischen Struktur der Reaktionskomponenten und anderen Umständen abhängig sein. Weigert[3]) versucht neuerdings diese

[1]) Eine Reihe von derartigen Beispielen wurden seinerzeit von Winther (Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 92. 1912) und Bodenstein (Zeitschr. f. phys. Chem. **85.** 329. 1913) berechnet. Heutzutage liegt ein noch größeres Material vor.

[2]) Stern und M. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **18.** 175. 1920.

[3]) Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. **102.** 416. 1922.



Formel auch durch eine unbestimmte Funktion von Wellenlänge und Druck zu ersetzen und stellt dabei eine Reihe einander widersprechenden Spekulationen an. Somit trittt diese Frage der quantentheoretischen Deutung des photochemischen Absorptionsgesetzes in eine neue Phase der Entwicklung und die primitive Einstein-Formel kann als abgetan angesehen werden. Es wird aber sehr viel schwere Arbeit kosten, bis man einwandfreies Material in genügender Menge ansammelt, damit man das photochemische Gesetz empirisch ableiten kann. Theoretisch wird das erst dann möglich sein, wenn uns der Lichtabsorptionsmechanismus in allen seinen Details bekannt sein wird. Und auch hier müssen erst große Schwierigkeiten überwunden werden, weil die Quantentheorie selbst noch nicht auf festen Füßen steht. [1]) Und als Endresultat wird sich die quantentheoretische Deutung des photochemischen Absorptionsgesetzes ergeben. Die weitere Entwicklung und insbesondere der technischen Photochemie kann aber heutzutage auch unabhängig davon ungestört vor sich gehen — unter der Benutzung des photochemischen Absorptionsgesetzes von Grotthuss-van't Hoff mit allen seinen theoretischen und praktischen Konsequenzen. Dieses Gesetz hat viele Vorzüge, weil es den Verlauf von Lichtreaktionen verschiedenster Art mathematisch zu beschreiben gestattet und der experimentellen Nachprüfung zugänglich macht. Der Verfasser hält es für besonders wünschenswert, daß das Gesetz selbst durch weitere eingehende experimentelle Untersuchungen noch mehr präzisiert und vertieft wird.

Die öfters in der Literatur vorkommende Hinweisung auf die Ähnlichkeit der Einsteinformel mit dem Faradaygesetz der Elektrolyse ist als ein Mtßverständnis zu betrachten. Bei dem letzten handelt es sich um räumlichen Transport der Elektrizität mit Hilfe der geladenen Teilchen. Die Ladung derselben haftet an der äußeren Sphäre derselben und berührt die innere Struktur des Atoms nicht. Deshalb tritt hier das chemisch individuelle so wenig hervor. Bei der Lichtabsorption ist gerade das umgekehrte der Fall. Das absorbierte Licht dringt in das Innere des Atoms hinein

[1]) Vgl. Marx (loc. cit.), Sanford, On the variation of the Factor h... Phys. Rev. (2) **16**. 337. 1920. Stark, Über die Krisis in der heutigen Physik. Leipzig 1922; Hicks, Phil. Mag. (6) **44**. 346. 1922; Tollmann, Journ. opt. Soc. Amer. **6**. 211. 1922; Gehrke u. Lau, Ann. d. Phys. **67**. 388. 1922; Nicholson, Phil. Mag. (6) **44**. 193. 1922 u. and.



und verursacht da mitunter tiefgreifende Veränderungen, die von der Atomstruktur abhängig sind. Bei diesem Prozeß und bei der mit ihm verbundenen photochemischen Wirkung muß deshalb das chemisch Individuelle die führende Rolle spielen.

Als Grundlage bei den mathematischen Ableitungen des Reaktionsverlaufs für die Lichtreaktionen dient nach diesem Gesetze das Lichtabsorptionsgesetz von Beer. Das ist ein physikalisches Gesetz, daß seinem Wesen nach richtig sein muß und irgendeine andere mathematische Formulierung ist nicht denkbar. Treten aber irgendwelche chemische Veränderungen bei der Konzentrations- oder Temperaturvariierung der zu untersuchenden Substanz ein, so müssen auch scheinbare Abweichungen vom Gesetze eintreten. Ich habe in den Jahren 1915—1917 eine Untersuchung zur Prüfung des Gesetzes an den wässerigen Lösungen von Chromaten und Bichromaten ausgeführt, die aber aus bekannten Gründen nicht abgeschlossen und deshalb auch nicht publiziert werden konnte. Es hat sich dabei ergeben, daß bei sehr starken und bei sehr schwachen Konzentrationen geringe Abweichungen, die für verschiedene Wellenlängen verschieden groß sind, auftreten. Der Grund dieser Abweichungen ist darin zu suchen, daß bei starken Konzentrationen die Eigenfarbe des nichtdissoziierten Salzes mehr zur Geltung kommt, und da seine Absorption nur ein wenig von der des Ions abweicht, so tritt eine scheinbare geringe Abweichung ein. Bei starken Verdünnungen erfolgen bekanntlich chemische Veränderungen, in dem weitere Dissoziierung und Hydrolyse eintritt. Diese chemischen Veränderungen wurden von verschiedenen Autoren nach verschiedenen Methoden untersucht. Dieselben haben sich als sehr kompliziert erwiesen, und deshalb konnte man auch die Abweichungen vom Gesetz nicht zahlenmäßig damit verbinden. Ich beabsichtige diese Untersuchungen gelegentlich fortzusetzen.[1]) Ähnlich verhält es sich auch mit dem photochemischen Absorptionsgesetze. Es kann auch scheinbare Abweichungen geben, falls wir nicht mit einem reinem Streifen der photochemischen Absorption zu tun haben. Sondern falls eine Übereinanderlagerung der verschiedenen photochemischen und ther-

---

[1]) Herr Weigert hat auch dies Gesetz für ungültig erklärt (Zeitschr. f. physik. Chem. **101.** 433. 1922). Weiter hat er die Absorptionskonstante als „Bunsenkonstante" bezeichnet. Das ist wiederum eine unzweckmäßige Anhängung eines Namens an ein fremdes Gesetz. Wenn man dieser Konstante einen Namen beilegen will, so muß man dies als „Beersche" Konstante bezeichnen.



mischen Streifen vorliegt. Kürzlich hat z. B. Lasareff[1]) gefunden, daß das Pinazyanolabsorptionsspektrum bei -180^0 in zwei Absorptionsstreifen zerfällt. Haben die beiden Streifen verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, so werden auch die scheinbaren Abweichungen vom photochemischen Absorptionsgesetz eintreten, falls dieser Umstand nicht berücksichtigt wird.

Agram (Zagreb), Kgl. Technische Hochschule, Phys.-Chem. Institut.

Eingegangen am 27. September 1922.

Zeit- und Intensitätsskalen im Auskopierprozeß.

Von

Felix Formstecher.

(Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Mimosa-Akt.-Ges., Dresden.)

Mit 1 Figur im Text.

Das Bunsen-Roskoesche Reziprozitätsgesetz, demzufolge, wenn das Produkt aus der Beleuchtungstärke i und der Expositionszeit t konstant ist, stets die gleiche Schwärzung erzielt wird, ist bekanntlich das Ergebnis einer Beobachtungsreihe im Auskopierprozeß. Dies Gesetz trifft für reines Chlorsilberpapier ($AgCl$ mit $AgNO_3$-Überschuß) streng zu. Man hat daher stillschweigend angenommen, daß es für alle Auskopierpapiere gilt. Nach meinen Beobachtungen ist dies für silberzitrathaltige Papiere sicher nicht der Fall. Bei der folgenden Untersuchung wurde ein und dieselbe Emulsion eines selbsttonenden Zelloidinpapiers (Mimosa-Aurotypkarton glänzend) angewandt.

Zur Herstellung der Intensitätsskala benutzte ich einen neutralgrauen Goldberg-Keil mit der Keilkonstante $k = 0{,}2$.[2]) Dieser Keil liefert (im Gegensatz zum käuflichen Eder-Hecht-Keil, mit der Keilkonstante $k = 0{,}3$) eine genügend langsam ansteigende Skala,

[1]) Lasareff, Zeitschr. f. phys. Chemie, **100**. 266. 1922, vgl. auch S. 207 meines Lehrb. d. allgem. Photochemie.

[2]) Herrn Prof. Goldberg statte ich für die liebenswürdige Überlassung dieses Keils auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ab.

die mit dem üblichen Martensschen Schwärzungsmesser in Abständen von 0,5 cm, entsprechend einer logarithmischen Expositionsdifferenz = 0,1, genau ausgewertet werden kann.

Zur Lösung der Frage, ob auch im Auskopierprozeß ein (von 1 verschiedener) Schwarzschildscher Exponent existiert, versuche ich zunächst die wohl zuerst von Hübl[1]) angegebene Verschiebungsmethode, die den Vorteil bietet, daß man ohne Schwärzungsmesser durch unmittelbaren Vergleich der Graukeilskalenbilder, die vorliegende Frage beantworten kann. Hierbei verlangt jeder Versuch zwei Expositionszeiten, deren Verhältnis möglichst groß sein muß, um ein möglichst genaues Resultat zu erzielen. Führen wir nun den Versuch bei Tageslicht aus, so kann während seiner Dauer eine so starke Schwankung der Beleuchtung erfolgen, daß man nicht in der Lage ist, übereinstimmende und daher einwandfreie Resultate zu erzielen.

Ich schlug daher einen anderen Weg ein. Gleichzeitig mit der Intensitätsskala, die mittels des Graukeils $k = 0{,}2$ gewonnen wurde, stellte ich mir durch Abziehen eines Schiebers in bekannten Zeitabständen[2]) eine Zeitskala her. Die Expositionszeiten von je zwei aneinandergenzenden Feldern verhielten sich wie $1:\sqrt{2}$, entsprechend einer logarithmischen Expositionsdifferenz = 0,15. Diese Differenz ist genügend klein, um die Zeitkurve mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichender Genauigkeit konstruieren zu können. Der Versuch wurde im Juni angestellt, also in einer Zeit, in der die Kopierdauer bei diffusem Tageslicht in den Mittagsstunden ca. 20 Minuten beträgt. Es wurde stets an sonnigen Tagen (also bei wolkenlosen oder heiterem Himmel gearbeitet), also bei konstanter Qualität der Beleuchtung gearbeitet. Die durch die wechselnde Höhe der Sonne hervorgerufene Schwankung in der Stärke der Beleuchtung ist in dieser kurzen Zeit belanglos.

Da der Martenssche Schwärzungsmesser in den niedrigsten wie auch in den höchsten Dichten schwer genaue Ablesungen zu erzielen gestattet, beschränkte ich mich auf die Teile der Skalen, die zwischen den Dichten 0,1 und 1,8 liegen. Die maximale Dichte des benutzten Papiers war etwa 2,0. Die erhaltenen Resultate wurde in ein und dasselbe Diagramm derart eingetragen, daß alle Kurven im Punkte $D = 0{,}1$ zusammenfielen. In der nachstehenden

[1]) Phot. Korresp. 1919. 363.

[2]) Phot. Rundschau 1922. 132.



Figur sind zwei kurz hintereinander ausgeführte Versuche graphisch dargestellt. Die Messungen wurden an verschiedenen Tagen mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

Die Skalenbilder wurden natürlich gleichzeitig und gleichlange getont und fixiert.

Man sieht ohne weiteres, daß die Zeitskala viel langsamer ansteigt, als die Intensitätsskala. Um aus diesen Kurven den nume-

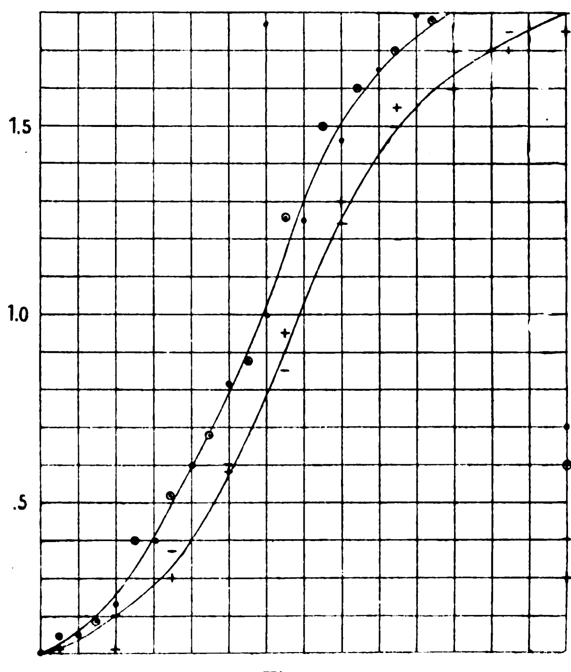


Fig. 1.

● ⊙ Intensitäts-Skalen.
— + Zeit-Skalen.

rischen Wert des Schwarzschildschen Exponenten abzuleiten, wurde folgende Überlegung benutzt.

Bezeichnet D die Dichte, i die Exposition (Lichtstärke) bei konstanter Versuchsdauer t_k, t die Expositionszeit bei konstanter Beleuchtung i_k, so muß für jede bestimmte Dichte die Beziehung gelten

$$i \cdot t_k{}^p = i_k \cdot t^p$$

Fassen wir nun eine bestimmte Schwärzung $D = x$ ins Auge,

die in der Intensitätsskala mit der Exposition i_x, in der Zeitskala mit der Exposition i_x erhalten wurde, so gilt die Beziehung

$$i_x \cdot t_k^p = i_k t_x^p$$

Dasselbe gilt für die Schwärzung $D = 0{,}1$.

$$i_{0,1} \cdot t_k^p = i_k \cdot t_{0,1}^p$$

Dividieren wir diese beiden Gleichungen durcheinander, so erhalten wir

$$\left(\frac{t_x}{t_{0,1}}\right)^p = \frac{i_x}{i_{0,1}}$$

$$\text{also } p = \frac{\log i_x - \log i_{0,1}}{\log t_x - \log t_{0,1}}$$

Da diese Formel um so genauere Werte liefert, je größer die beiden Differenzen sind, wurden nur die Werte von i_x und t_x für die Dichten von 1,8 abwärts bis zu 0,9 berücksichtigt.

D	p	D	p
1,8	0,81	1,3	0,83
1,7	0,82	1,2	0,81
1,6	0,81	1,1	0,82
1,5	0,82	1,0	0 83
1,4	0,82	0,9	0,83

Man findet also im Mittel $p = 0{,}82$.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich, daß die Auskopierpapiere einen von 1 stark abweichenden Schwarzschildsche Exponenten haben. Es ist daher unzulässig, bei ihnen die Zeitskala als Unterlage für die Konstruktion der Bildkurve zu benutzen. Zu diesem Zweck dürfen nur Intensitätsskalen herangezogen werden.

Eingegangen am 28. September 1922.



Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Physikalische Institut der Universität Hamburg.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat Mittel zur Verfügung gestellt, um im Physikalischen Institut der Hamburgischen Universität mit registrierenden Mikrophotometern[1]) unentgeltlich für die Deutsche Wissenschaft photographisch-photometrische Registrierungen ausführen zu können. Die Ausführung solcher Registrierungen für wissenschaftliche Zwecke ist kostenlos. Für wissenschaftliche Untersuchungen für die Technik wird für jede angefertigte Registrierplatte ein Preis berechnet, der etwa das Dreifache des jeweiligen Preises der käuflichen Platte ist.

Für die Registrierungen stehen zwei Neukonstruktionen des obengenannten Instruments zur Verfügung und zwar:

1. Ein großes Präzisionsregistriermikrophotometer[2]) mit den Übersetzungsverhältnissen 1 : 7,786 und 1 : 46,60, welches sich besonders zur Photometrierung schmaler Objekte z. B. Spektrallinien, Interferenzerscheinungen usw. eignet.

2. Ein photometrisch-registrierender Komparator[3]) mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 1 für diffusere Objekte, z. B. Röntgenspektrogramme, Debye-Scherrer-Ringe, Absorptionsspektren von Farbstoffen usw.

Bei den mit dem erstgenannten Instrument erhaltenen Registrierplatten können die Längenabstände durch Division mit 7,786 bzw. 46,60 auf die Längenabstände der Objekte auf der Originalplatte umgerechnet werden, doch ist dabei zu beachten, daß die Werte 7,786 bzw. 46,60 nur Mittelwerte sind, während streng genommen, infolge der gewählten optischen Anordnung, die Übersetzungsverhältnisse nach dem Rande der Platte zu größer werden. Die Fehler aber, die man begeht, wenn man mit diesen Mittelwerten rechnet, betragen auf die Originalplatte bezogen, für die 7,8 fache Übersetzung im Maximum 2,5 μ, im Durchschnitt 1,1 μ, für die 46 fache Übersetzung im Maximum 0,4 μ, im Durchschnitt 0,2 μ, vorausgesetzt, daß man die äußersten Randzonen der Registrierplatte in Breite von 1 cm außer acht läßt. Sollen Längenmessung

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**. 705. 1912.

[2]) F. Goos, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **41**. 313. 1921.

[3]) F. Goos, Phys. Zeitschr. **22**. 648. 1921.

höchster Präzision — der Apparat erlaubt solche auf 0,1 μ genau auszuführen — gemacht werden, so werden in jedem einzelnen Falle genaue Korrektionswerte für das Übersetzungsverhältnis auf Wunsch mitgeteilt.

Was die Wahl dieser beiden Übersetzungsverhältnisse anbetrifft, so ist dafür nicht nur die Art der betreffenden Objekte maßgebend, sondern aus ökonomischen Gründen auch die Länge der auszuphotometrierenden Strecken, da ja bei Benutzung der 46 fachen Übersetzung nur $2^1/_2$ mm der Originalplatte auf der 12 cm langen Registrierplatte zur Abbildung kommen, also z. B. ein Spektrum von 60 mm Länge 24 Registrierplatte erfordert, während mit der 7,8 fachen Übersetzung nur 4 Platten notwendig wären.

Besonders zu betonen ist noch, daß für Registrierungen mit diesem Apparat wegen der Dimensionen des Plattentisches die Größe der einzusendenden Platten in der Registrierrichtung 12 cm nicht überschreiten darf, während in der Querrichtung der Abstand der Objekte von beiden Rändern der Platte nicht größer als 6 cm sein darf. Größere Platten müssen also von den Einsendern vorher entsprechend zerschnitten werden.

Bei dem unter 2. genannten Registrierkomparator ist das Übersetzungsverhältnis streng konstant und zwar 1 : 1. Auf dem Schlitten dieses Apparates können Originalplatten bis zu 13 × 18 cm Größe aufgelegt werden, und eine Strecke von 18 cm Länge ohne abzusetzen auf einer Registrierplatte von ebenfalls 18 cm Länge registriert werden.

Allgemein wird gebeten bei Einsendung von Platten folgendes zu beachten:

A. Bezeichnet man mit J die Intensität des auf die Platte einfallenden Lichtes, mit E die Intensität des durch die geschwärzte Stelle durchgegangenen Lichtes, und nennt man den Ausdruck $S = \log I - \log E$ die Schwärzung der betreffenden Stelle, bezeichnet man ferner mit

S_0 die Schleierschwärzung, mit

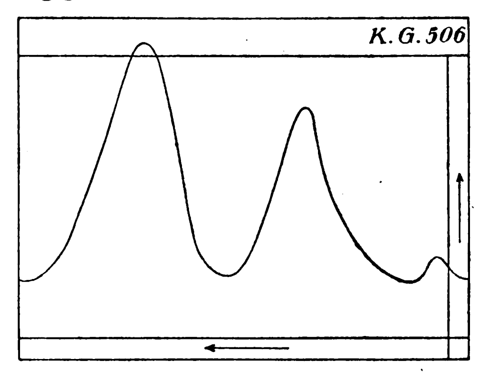
S_1 die geringste Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird, mit

S_2 die größte Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird, so soll möglichst sein

1. $S_2 - S_1$ nicht größer als 1,6,
2. $S_1 - S_0$ nicht kleiner als 0,1,
3. S_0 möglichst klein.

B. Auf den Platten müssen diejenigen Strecken, die ausphotometriert werden sollen, genau durch Marken, etwa Pfeile oder dergleichen gekennzeichnet sein; ev. in Objekt anzubringende Orientierungsmarken müssen ebenfalls vom Einsender angebracht sein, so daß sich die hier zu leistende Arbeit lediglich auf das Durchphotometrieren beschränkt.

C. Sollen längere auf ein- und derselben Platte befindliche Spektren, die mehrere Registrierplatten erfordern, photometriert werden, so ist anzugeben, ob die einzelnen Registrierplatten streng photometrisch vergleichbar sein sollen, oder ob jede Registrierplatte für sich unabhängig benutzt werden soll.



Selbstverständlich können Objekte auf verschiedenen Originalplatten nicht ohne weiteres aufeinander bezogen werden. Näheres über die Arbeitsmethoden der photographischen Photometrie findet sich bei J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **19**. 97. 1899 und bei P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**. 841. 1909. Sollen die auf einer Platte befindlichen Objekte aus irgendwelchen Gründen teils mit dem Komparator, teils mit dem großen Präzisionsregistrierphotometer registriert werden, so müssen entweder besondere Intensitätsmarken vorhanden sein, oder aber in den Objekten selbst bestimmte Stellen angegeben werden, die, als Intensitätsmarken dienend, sowohl beim Registrieren mit dem einen wie mit dem anderen Instrument mit registriert werden und den photometrischen Anschluß vermitteln.

D. Die Registrierplatten, welche von hier zur Ablieferung gelangen, tragen rechts am oberen Plattenrande (Schicht nach vorne) bei Photometrierung mit dem großen Präzisionsphotometer die Bezeichnung *K. G.* mit angefügter Nummer, bei Photometrierung mit dem Komparator die Bezeichnung *C.* mit angefügter Nummer;

außerdem noch einige Zeichen, deren Bedeutung die beigefügte Skizze erläutert.

Der Pfeil ↑ zeigt wachsende Schwärzung an, der Pfeil ← zeigt die Registrierrichtung an. Die zwei horizontalen hellen Linien oben und unten sind Nullmarken für die photometrischen Werte, die vertikale helle Linie am rechten Plattenrande ist Nullmarke für Längenmessungen.

E. Die Erledigung der Registrierarbeiten erfolgt schnellstens in Reihenfolge der Eingänge. Doch behält sich das Institut vor bei sehr umfangreichen Einsendungen ev. eine Zwischenschaltung kleinerer Arbeiten eintreten zu lassen.

Berlin und Hamburg, im Dezember 1921.

Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. E. V.
Physikalisches Institut der Universität.

Kleine Mitteilungen.

Zur photographischen Spektralphotometrie. Anstatt der im Band 19, S. 56 empfohlenen Lichtschwächung durch Plättchen verwenden wir jetzt Schwächung durch Abblendung: Vor jedes der beiden Fresnelschen Prismen wird ein beiderseits durch Mattscheibchen geschlossenes Rohr (Einzelglied eines Röhrenphotometers) gebracht; die meßbare Lichtschwächung erfolgt durch Blenden vor einem der nach der Lichtquelle hin gelegenen Mattscheibchen. Bei dieser Anordnung kommen keinerlei Störungen durch selektive Reflexion oder dergl. zur Geltung. Näheres wird die Dissertation des Herrn W. Henß berichten.

Karl Schaum.

Bücherbesprechungen.

1. Photographie.

Leitfäden. In neuer Auflage sind erschienen: Fritz Schmidt, Kompendium der praktischen Photographie. 14. Aufl. Leipzig 1922, E. A. Seemann. In der stark veränderten Ausgabe ist neu hinzugekommen eine Geschichte der Aufnahmeverfahren und der Farbenphotographie; gestrichen wurde der Abschnitt über Platindruck. — E. Vogel, Taschenbuch der Photographie. 37. Aufl. Berlin 1922, Union. — H. Kessler, Die Photographie. 6. Aufl. Berlin 1920, de Gruyter. — Photographischer Notizkalender 1922. 27. Jahrgang, bearb. v. P. Hanneke u. W. König. Halle 1922, W. Knapp. Deutscher Camera-Almanach. Bd. 13, herausgegeben v. K. Weiß. Berlin 1922, Union.

Neu erschienen ist: Viktor Pöschl, Einführung in die Lichtbildkunst. Stuttgart 1922, F. Enke. Dieser sehr empfehlenswerte Leitfaden bringt die Grundzüge der photographischen Optik, schildert das Wesen der Lichtbildkammer und erörtert einige besonders wertvolle Methoden des Negativ- und Positivprozesses; durch kurze Beschreibung

der zur Anwendung kommenden Stoffe und der Herstellung photographischer Präparate gibt das Buch auch einen Überblick über die photographische Warenkunde.

Photographische Optik; Aufnahmeverfahren. In neuer Auflage liegen vor: Hans Schmidt, Vorträge über photographische Optik. 3. u. 4. Aufl. Halle 1920, W. Knapp. — A. Hübl, Die Lichtfilter. 2. Aufl. Halle 1921, W. Knapp. Während die frühere Ausgabe nur die für photographische Zwecke wichtigen Filter berücksichtigte, beschreibt die Neuauflage auch die für Physik, Photochemie, Physiologie u. a. Gebiete wichtigen Filterfarbstoffe und ihre Verwendung. — A. Mayer und P. Hanneke, Die Spiegelreflexkamera. 2. Aufl. Halle 1920, W. Knapp. — P. Hanneke, Das Arbeiten mit kleinen Kameras. 4.—5. Aufl. Halle 1920, W. Knapp. — Dr. Kuhfahl. Hochgebirgs- und Winterphotographie. 4. u. 5. Aufl. Halle 1921, W. Knapp. — H. Schmidt, Das Photographieren mit Blitzlicht. 2. Aufl. Halle 1920, W. Knapp.

Neuerscheinungen: H. v. Cles, Der Gebrauch der Blende in der Photographie. Halle 1919, W. Knapp. Eine kurze, leichtverständliche Darlegung. — J. Rheden, Die richtige Belichtung. Halle 1920, W. Knapp. Diese lehrreiche Schrift ist aus der Textbeilage zu des Verf. bekannten Belichtungstabellen und aus einigen Veröffentlichungen des gleichen Autors (erschienen in der Phot. Rundschau) entstanden und wird allen ernsthaft Arbeitenden nützlich sein. — Arthur Hübl, Die orthochromatische Photographie. Halle 1920, W. Knapp. Mit großer Sorgfalt hat der Altmeister zusammengestellt, was seine grundlegenden Untersuchungen und die Arbeiten anderer Forscher an wichtigen Ergebnissen auf dem Gebiet der Photographie mit farbenempfindlichen Platten gezeitigt haben; nach einer Erörterung des Wesens der Körperfarben werden die Eigenschaften und Verwendungsweisen der Sensibilisatoren eingehend geschildert; sodann wird gezeigt, wie man die Farbenempfindlichkeit einer Schicht sowie die Wirksamkeit eines Filters zahlengemäß definieren kann, was einen wertvollen Fortschritt für die exakte Photographie bedeutet. — P. R. Kögel, Die Palimpsestphotographie. Halle 1920, W. Knapp. Der Verf. schildert die älteren, sowie die neueren, von ihm selbst begründeten geistvollen Methoden zur photographischen Wiederherstellung radierter u. a. Schriften.

Verschiedenes. In neuer Auflage sind erschienen: A. F. Weinhold, Physikalische Demonstrationen. 6. Aufl. Leipzig 1921, J. A. Barth. Die neue Ausgabe des hervorragenden Werkes, auf das die deutsche Literatur stolz sein darf, ist nach dem Tode des Verf. von L. Weinhold bearbeitet worden. — M. v. Rohr, Die binokularen Instrumente. 2. Aufl. Berlin 1920, J. Springer. Der verdienstvolle Verf. hat in dieser Neuauflage besonders den historischen Teil ganz neu bearbeitet. — Kelvin Mc Kready, Sternbuch für Anfänger. Leipzig 1921, J. A. Barth. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



XXII. Band. Heft 6 u. 7.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen





1923

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstrafse 16

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt für Belgien Frcs. 60.—; Dänemark Kr. 25.—; England £ 1/4/—; Finnland Marka 75.—; Frankreich Frcs. 60.—; Holland fl. 14.—; Italien Lire 75.—; Japan £ 1/4/—; Norwegen Kr. 30.—; Schweden Kr. 25.—; Schweiz Frcs. 25.—; Spanien Pes. 30.—; U.S.A. $ 5.—.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Ragnar Strömberg, Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber.

Adolf Hnatek, Versuche zur Anwendung strenger Selektivfilter bei spektralphotometrischen Untersuchungen.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXII. Band. 1923. Heft 6 u. 7.

Eine einfache Methode zur Absorptionsmessung im Ultraviolett. II.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

Mit 2 Figuren im Text.

Vor einiger Zeit (1) habe ich, zusammen mit den Herren Baggesgaard-Rasmussen und E. Schreiner, zwei Methoden zur Absorptionsmessung im Ultraviolett, eine fluorometrische und eine photographische Methode, beschrieben. Die photographische Methode, die in einer — oder in schwierigen Fällen zwei — Serien von Aufnahmen die gesamte Extinktionskurve ergibt, leidete bisher unter der Schwierigkeit, eine Normalsubstanz zu finden, deren Extinktion im Ultraviolett genügend wenig variiert. Das damals als Normalsubstanz vorgeschlagene p-Nitrosodimethylanilin läßt sich wohl in vielen Fällen benutzen, versagt aber vollständig, wenn die Extinktionskurve der zu untersuchenden Substanz derjenigen des Nitrosodimethylanilins einigermaßen ähnelt.

Auf der Suche nach besseren Normalsubstanzen stieß ich auf eine Abhandlung von R. Ham, R. B. Fehr und R. E. Bitner (2) aus dem Jahre 1915. Die drei Forscher haben die Extinktion einiger Glassorten im Ultraviolett in der Weise gemessen, daß sie als Vergleichssubstanzen einen Satz von Drahtnetzen verwendeten, deren Extinktionen innerhalb weiter Grenzen variierten. Es leuchtete sofort ein, daß ein solches Drahtnetz die ideale Normalsubstanz für die von mir erweiterte Mertonsche Methode bildet.

Die für die im folgenden beschriebenen Messungen verwendeten Netze waren: 1. Ein einfaches Messingdrahtnetz, mit 25 Maschen pro Zentimeter, Drahtdicke 0,15 mm. Das Netz wurde schwarz gebrannt (mit Kuprinitrat) und in einen Messingring fest ein-

gespannt. 2. Ein doppeltes Netz, das aus zwei einfachen (geschwärzten) Netzen gebildet wurde, die in gekreuzter Stellung auf einem Messingring im gegenseitigen Abstand von 9,8 mm fest eingespannt wurden.

Die Extinktion wurde mit einem König-Martens-Spektralphotometer für rotes und gelbes Licht gemessen. Sie betrug für das einfache Netz 0,434, für das doppelte Netz 0,89.

Um sicher zu sein, daß die Extinktion wirklich von der Wellenlänge unabhängig ist, wurde für jedes der beiden Netze eine Reihe von Spektralaufnahmen gemacht, wobei jede dritte Aufnahme hinter dem Netze, die zwischenliegenden ohne Netz, aber mit verschiedenen Lichtstärken gemacht wurden. Die Änderung der Lichtstärke wurde mittels zweier Nicolscher Prismen hervorgebracht. Wegen der Absorption der Prismen gehen die Spektren nur bis etwa 366 $\mu\mu$ herunter. Innerhalb des ganzen sichtbaren und des benachbarten ultravioletten Spektrums sind aber die Schwärzungen, die hinter dem Netze erhalten wurden, mit denjenigen vollkommen identisch, die ohne Netz, aber mit entsprechend verringerter Intensität erschienen. Innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Methode (und des untersuchten Intervalls) ist also die Extinktion eines solchen Netzes von der Wellenlänge unabhängig.

Ausführung einer Messung.

Da die somit verbesserte Methode wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit vielleicht auch an Stellen gebraucht werden wird, wo derartige Messungen sonst nicht gemacht werden, scheint mir eine ausführliche Beschreibung am Platze. Die Aufstellung ergibt sich aus der schematisch gezeichneten Fig. 1.

A ist die Lampe, in unseren Messungen eine Quarzquecksilberlampe, die in einem Gehäuse eingeschlossen ist und während der Messung auf konstanter Spannung gehalten werden muß. *B* ist eine einfache Linse aus Bergkristall, *C* das Netz, das größer sein muß als die Linse, *D* das einstellbare Absorptionsrohr und *E* der Spalt des Spektrographen, welch letzterer natürlich mit Quarzoptik ausgerüstet sein muß. Die Höhe des Spaltes wird so eingestellt, daß eine passende Anzahl (z. B. 22 oder 25) Spektralstreifen, die genau aneinander grenzen, auf eine Platte aufgenommen werden können. Dabei bedient man sich mit großem Vorteil einer Glas-

platte, die mit Chininsulfatgelatine bedeckt ist (eine ausfixierte und gewaschene Trockenplatte, die in einer vierprozentigen Chininsulfatlösung gebadet wurde). Wenn diese Platte in den Spektrographen eingelegt wird, sieht man direkt die Linien des Quecksilberspektrums und kann sodann die gewünschte Höhe des Spaltes einstellen. Auch bei der Vorbereitung zur eigentlichen Absorptionsmessung leistet diese Chininplatte gute Hilfe, indem man durch visuelle Beobachtung zunächst diejenige Konzentration der zu untersuchenden Lösung aufsucht, die für die Messungen geeignet ist. Es werden hierdurch viele photographische Platten und auch viel Zeit erspart.

Darauf wird das Absorptionsrohr, das ja schon wegen der Voruntersuchung mit der Lösung beschickt wurde, auf die Schichtdicke Null zusammengeschraubt und vor dem Spalt fest aufgestellt. Das Netz, das gebraucht werden soll, wird dicht hinter der Quarzlinse

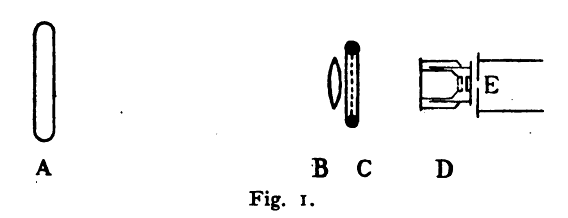


Fig. 1.

fest eingesetzt und jetzt jeder dritte Streifen exponiert. Sämtliche Aufnahmen werden gleich lange exponiert (bei einer Spaltbreite von 0,2 mm z. B. 20 Sekunden).

Darauf wird das Netz weggenommen und die fehlenden Aufnahmen bei (geometrisch) steigender Schichtdicke eingefügt. Es ist immer das beste, von kleinen nach großen Schichtdicken, nicht umgekehrt, zu gehen, weil dann in jedem Augenblick möglichst wenig von der Lösung bestrahlt wird.

Nach Fertigstellung der Platte sollen die Punkte gefunden werden, wo die Schwärzungen der aneinander grenzenden Streifen gleich sind. Dabei hat es sich als praktisch erwiesen, zunächst diese Punkte mittels Abkratzen mit einer Nadelspitze zu bezeichnen, wobei die Platte auf eine Mattglasscheibe gelegt wird, die von unten beleuchtet wird. Die Beobachtung geschieht mittels einer einfachen Lupe. Darauf mißt man die Wellenlängen, die diesen Marken entsprechen, entweder mittels einer Wellenlängenskala, die dem Spektrographen angepaßt ist, oder durch Längenmessung und Interpolation,

wobei die Linien des Quecksilberspektrums bequem als Stützpunkte dienen können.

Wenn es sich zeigen sollte, daß entweder die Maxima oder die Minima der Absorptionsbänder nicht auf der Platte sind, muß natürlich noch eine Serie von Aufnahmen mit kleineren, resp. größeren Schichtdicken gemacht werden.

Berechnung der Resultate.

Die Extinktionskoeffizienten werden nach folgender Formel berechnet:

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{c \cdot d},$$

wo α die Extinktion des verwendeten Netzes, c die molare Konzentration der Lösung und d die Schichtdicke bedeutet. Die folgende Tabelle enthält zwei Messungsreihen von einer 0,002-molaren Lösung von Salicylsäure in Alkohol, und zwar 1. die Schichtdicken d, in Zentimeter ausgedrückt, 2. λ_1, λ_2, λ_3, die Wellenlängen in $\mu\mu$ ausgedrückt, bei welchen die Schwärzungen der aneinander grenzenden Streifen gleich sind, 3. die dekadischen Logarithmen der Extinktionskoeffizienten.

Salicylsäure in 0,002-m Lösung.

Doppeltes Netz					Einfaches Netz				
d cm	λ_1	λ_2	λ_3	log ε	d cm	λ_1	λ_2	λ_3	log ε
0,113			243,2	3,597	0,039			237,2	3,745
0,128			244,0	3,543	0,044			240,7	3,693
0,145	311,7	296,7	244,2	3,489	0,050			241,7	3,638
0,164	313,0	291,7	244,7	3,436	0,056			243,6	3,588
0,185	316,9	289,5	245,6	3,383	0,064	306,6	296,9	244,3	3,530
0,209	318,2	286,2	246,0	3,330	0,072	312,0	293,5	244,3	3,479
0,236	320,3	285,7	246,7	3,277	0,082	313,2	291,3	245,0	3,423
0,267	320,6	282,0	247,5	3,224	0,092	315,4	289,3	245,2	3,373
0,302	321,3	281,3	247,7	3,170	0,104	316,7	286,6	246,4	3,320
0,341	322,3	279,8	248,0	3,118	0,118	319,0	283,2	246,7	3,265
0,385	324,0	277,8	248,6	3,065	0,133	320,4	281,7	247,5	3,213
0,436	324,5	275,6	250,1	3,011	0,151	320,5	280,8	247,7	3,158
0,493	325,0	275,0	250,2	2,958	0,170	323,0	280,0	247,7	3,106
0,557	325,4	273,2	251,4	2,904	0,192	324,2	277,1	249,4	3,053
0,630	326,8	270,8	252,2	2,851	0,218	325,0	276,6	249,7	2,998
0,712	327,3	269,3	253,2	2,798	0,246	324,3	273,8	250,2	2,946
0,804	328,0	268,5	253,5	2,745	0,278	326,0	272,6	250,6	2,893
0,909	328,4	266,9	254,0	2,692	0,315	327,1	269,7	253,3	2,838
1,027	328,7	263,8	255,8	2,639	0,356	327,3	269,0	254,1	2,785
1,158	329,1			2,587	0,402	327,3			2,732
1,310	330,0			2,533	0,454	328,0			2,679
					0,513	328,5			2,626

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 eingezeichnet, nämlich die Messungen mit dem doppelten Netze als Kreise, diejenigen mit dem einfachen Netze als Quadrate. Außerdem sind zum Vergleich die Messungen von V. Henri(3) von Salicylsäure als Dreiecke mit eingeführt. Diese letzten Werte sind aus der von Henri angegebenen Kurve herausgenommen.

Genauigkeit der Methode.

Der Vergleich zwischen den Messungen mit dem einfachen und dem doppelten Netze zeigt, daß die Netzmethode eine sehr große Genauigkeit zuläßt. Die vorhandenen Abweichungen sind

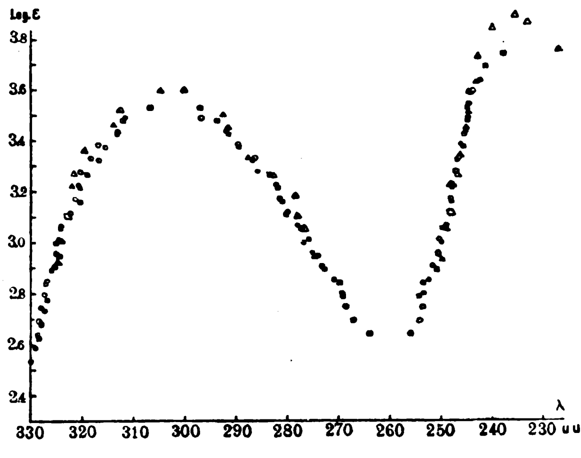


Fig. 2.

zweifellos darauf zurückzuführen, daß es nicht immer leicht ist, die Stellen genau anzugeben, wo die aneinander grenzenden Streifen gleich stark geschwärzt sind. Diese Schwierigkeit ist desto größer, je langsamer die Schwärzung sich längs dem Streifen verändert. Es empfiehlt sich daher, hart arbeitende Platten zu benutzen und kräftig durchentwickeln, um möglichst große Kontraste zu erhalten.

Wie aus dem obigen hervorgeht, sind die vorhandenen Fehler überwiegend als Wellenlängenfehler anzusehen. Je steiler die Absorptionskurve verläuft, desto mehr wird dieser Fehler für den Wert des Extinktionskoeffizienten bedeuten. Nimmt man also aus der Schar der gemessenen Extinktionskoeffizienten einen einzelnen heraus, so kann dieser Wert aus dem angeführten Grunde mit

einem relativ großen Fehler behaftet sein. Für einige Wellenlängen, die zufällig in beiden Messungsreihen vorkommen, haben die Abweichungen vom Mittelwerte der Messungen mit dem einfachen und dem doppelten Netze die folgenden Werte, in Prozenten des Mittelwertes ausgedrückt.

Wellenlänge	Abweichung in %
325,0	4,6
327,3	1,5
327,3	7,5
328,0	7,5
246,4	1,3
247,5	1,3
247,7	1,4
250,2	1,4

Bei der graphischen Ausgleichung, die bei der Menge der gemessenen Punkte sehr leicht und genau ausführbar ist, werden diese Abweichungen aber zum größten Teile eliminiert, so daß die Unsicherheit durchschnittlich auf 1 bis höchstens 2 Prozente geschätzt werden kann.

Die Messungen, die in dieser Abhandlung mitgeteilt sind, wurden von Herrn Ingenieur E. H. Münster mit großer Geschicklichkeit ausgeführt, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank sagen möchte.

Literatur.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**. 33. 1922.
2) Journ. Franklin Inst. **178**. 299. 1915.
3) Etudes de Photochimie, S. 137, Fig. 40, 1919.

Kopenhagen, November 1922.

(Eingegangen am 30. November 1922.)

Interferometer zur Prüfung photographischer Objektive.

Von

F. Twyman.

(Wissenschaftliches Laboratorium Adam Hilger, London.)

Aus „Transactions of the Optical Society" 1920—21. Vol. XXII. Nr. 4. S. 174 bis 194 oder Phil. Mag. 1921, LXXXV.

Übersetzt von

K. Fricke.

(Optische Werke E. Leitz, Wetzlar.)

Mit 13 Figuren im Text.

Interferometer zur Prüfung und Korrektion von Prismen und Linsensystemen (für Axialstrahlen) sind von dem Verfasser im Phil. Mag. 35 (Jan. 1918), S. 49, sowie in englischen und ausländischen Patentschriften beschrieben worden. Desgleichen ist eine Beschreibung des Apparates nebst einer kurzen Darlegung des Prinzips des Interferometers in „The Photographic Journal", Nov. 1918 veröffentlicht worden, wo sich auch einige photographische Aufnahmen von den bei photographischen Objektiven auftretenden Interferenzen finden.

Die vorliegende Arbeit soll eine eingehende Darstellung von dem neuerdings von der Fa. Adam Hilger hergestellten „Interferometer zur Prüfung von photographischen Systemen" geben.

Es wird deshalb hier eine ganz kurze Beschreibung des von dem Verfasser schon früher angegebenen Interferometers zur Prüfung und Korrektion von Prismen genügen.

Das Prismeninterferometer.

Dieser Apparat besitzt in seiner einfachsten Form Ähnlichkeit mit dem bekannten Michelsonschen Interferometer. Er unterscheidet sich in optischer Hinsicht hauptsächlich von jenem dadurch, daß die beiden interferierenden Strahlenbüschel im Auge des Beobachters zur Vereinigung kommen. Die Figur 1 stellt die Versuchsanordnung dar, wie sie zur Korrektion eines gewöhnlich zu spektroskopischen Untersuchungen benutzten 60° Prismas verwandt wurde.

Da das Licht gut monochromatisch sein muß, eignet sich als Lichtquelle besonders gut eine Cooper-Hewittquecksilberbogenlampe mit vorgeschaltetem geeignetem Filter.

Das von der Lichtquelle kommende Licht fällt auf den justierbaren Spiegel *A* und wird durch die Konvexlinse *B* auf der Öffnung des Diaphragmas *C* vereinigt. Die aus *C* austretenden Strahlen werden durch die Linse *D* parallel gemacht und fallen dann auf die planparallele Platte *K*, deren zweite Oberfläche halbdurchlässig versilbert ist, so daß das Licht teilweise durch die Platte hindurchgeht und teilweise von ihr reflektiert wird. Der größere

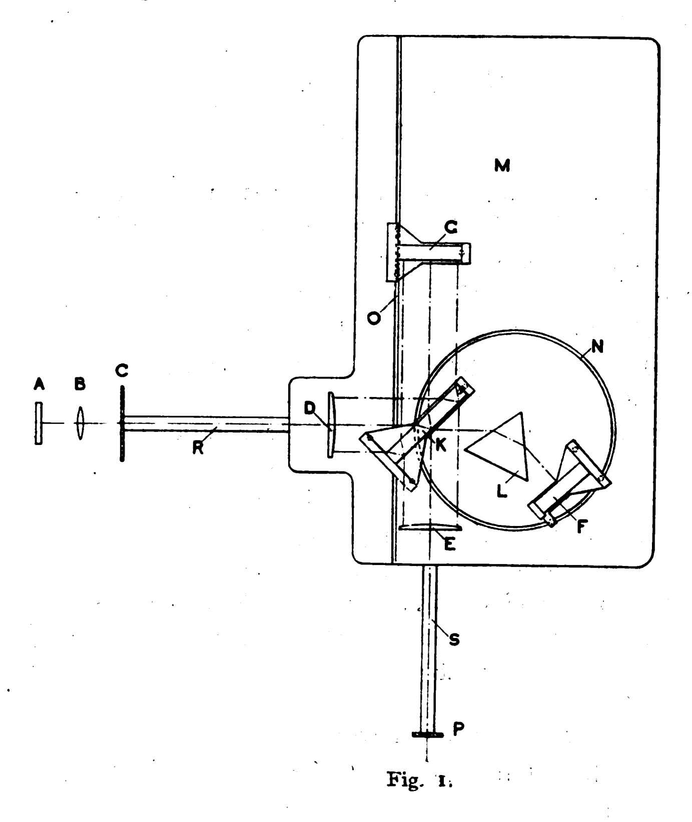


Fig. 1.

Teil soll reflektiert werden. Der erstere Teil der Lichtstrahlen geht wie gewöhnlich durch das Prisma *L*, wird von dem Spiegel *F* reflektiert und geht zur Platte *K* zurück. Die übrigen Strahlen fallen nach einer Reflexion an dem Spiegel *G* wieder auf die Platte *K*. In *K* treffen die beiden Strahlenbüschel zusammen und fallen auf die Linse *E*. Jedes dieser Strahlenbüschel erzeugt im Auge, das sich dicht hinter der Öffnung des Diaphragmas *P* befindet, ein Bild von der Öffnung des Diaphragmas *C*.

Wenn man die Spiegel justiert hat, so erblickt man Interferenz-

kurven, welche den Glasstellen entsprechen, die von der Prismenfläche entfernt werden müssen, wenn das Prisma seine größte Vollkommenheit erreichen soll. Man kann deshalb das Interferenzbild als Reliefbild der Prismenflächen auffassen. Figur 2 stellt ein solches typisches Reliefbild dar, wo Q der höchste Punkt eines „Hügels“ ist. Man sucht die diesen Kurven entsprechenden Stellen auf der Prismenoberfläche auf und markiert diese Stellen auf irgendeine Weise. Dann poliert man erst auf der Stelle Q und geht schrittweise bis zur nächsten Kontur vor usf. Das Markieren der betreffenden Stellen auf der Prismenoberfläche kann während der Beobachtung erfolgen.

Das Linseninterferometer besteht aus denselben Teilen wie das Prismeninterferometer, nur daß das Prisma L und der Spiegel F

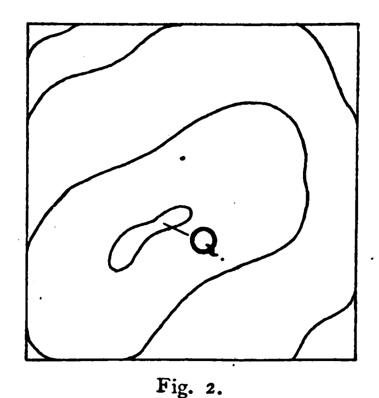


Fig. 2.

(Figur 1) durch das zu untersuchende Linsensystem bzw. Konvexspiegel ersetzt sind. Der Konvexspiegel muß so angebracht werden, daß sein Krümmungsmittelpunkt mit dem Brennpunkt der Linse zusammenfällt. Bei dieser Stellung des Spiegels wird eine ebene Welle, deren Wellenfront auf der Achse des Linsensystems senkrecht steht, nach dem Durchgange durch die Linse von dem Konvexspiegel auf demselben Wege zurückgeworfen, und das reflektierte Strahlenbüschel ist, wenn das Linsensystem frei von sphärischer Aberration ist, immer noch eine ebene Welle.

Ist die reflektierte Welle keine ebene, so verursacht ihre Abweichung von der Ebene Interferenzkurven, welche uns ein Bild von der Größe der Korrektion geben, die an jeder Stelle der Linse anzubringen ist, um ihre Leistung vollkommen zu gestalten.

Das Interferometer für photographische Objektive.

Ein Apparat, bei dem zur Prüfung von Linsensystemen nur Axialstrahlen zur Verwendung kommen können, hat nur geringe Bedeutung für die Prüfung von photographischen Objektiven. Die für den letzteren Zweck an dem Interferometer anzubringenden Änderungen sind im wesentlichen folgende:

1. Vorrichtung zur Drehung des Objektivs um eine zur op-

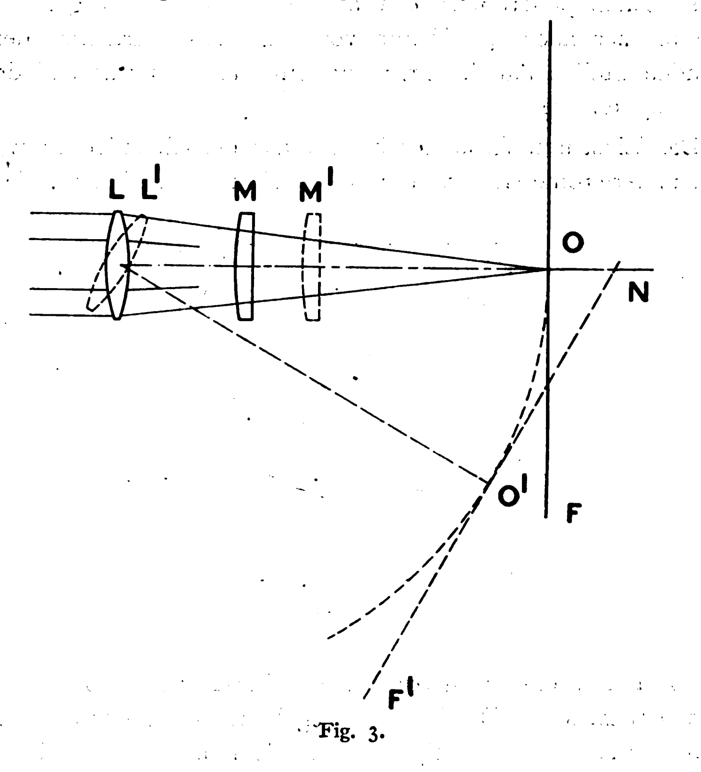


Fig. 3.

tischen Achse senkrecht stehende und durch den zweiten Hauptpunkt gehende Gerade.

2. Mechanismus, der gleichzeitig mit der erwähnten Drehung des Objektivs den Konvexspiegel selbst derart von der Linse entfernt, daß dessen Krümmungsmittelpunkt stets auf die zur Linsenachse senkrechte Ebene fällt, auf der das von der Linse entworfene Bild zur Entstehung gelangen soll (Brennebene des Objektivs).

In Figur 3 stellen die ausgezogenen Linien das Objektiv und den Spiegel des gewöhnlichen Linseninterferometers für Axialstrahlen dar, während die punktierten Linien die für schiefe Strahlen ver-

änderte Lage von Objektiv und Spiegel angeben. Der Mechanismus muß augenscheinlich so wirken, daß bei der Verschiebung des Spiegels $MM' = ON$ wird. Dies ist in kurzen Zügen das Prinzip, nach dem das Interferometer für photographische Objektive gebaut ist.

Die Leistungsfähigkeit des zur Prüfung von photographischen Objektiven dienenden Interferometers.

Es können mit diesem unten beschriebenen Interferometer photographische Objektive geprüft werden, deren Brennweiten zwischen 100 mm und 700 mm liegen. Zur Prüfung von Objektiven von 100 mm Brennweite können bis zu 50^0 gegen die optische Achse geneigte Strahlen verwandt werden. Von der Größe der Brennweite des zu prüfenden Objektivs hängt es ab, wie groß die Neigung der Strahlen gegen die optische Achse sein darf und umgekehrt. In folgender Tabelle ist der Zusammenhang zwischen Brennweite und Strahlenneigung angegeben.

Brennweite des Objektivs	Zulässige Neigung der Strahlen gegen die Achse
820 mm $32\ ^7/_8$ Zoll	5^0
810 „ $32\ ^1/_2$ „	10^0
800 „ $31\ ^7/_8$ „	15^0
775 „ 31	20^0
770 „ $29\ ^7/_8$ „	25^0
715 „ $28\ ^5/_8$ „	30^0
675 „ 27	35^0
650 „ $25\ ^3/_8$ „	40^0
600 „ $23\ ^3/_8$ „	45^0
450 „ $21\ ^1/_4$ „	50^0
kürzere Brennweiten	wenigstens bis zu 50^0

Der Objektivhalter ist mit dem Normalgewinde der Royal Photographic Society von 6 Zoll Durchmesser versehen. Die größte Öffnung, welche geprüft werden kann, beträgt $5\ ^1/_2$ Zoll und der Durchmesser der größten Linsenfassung, welche der Halter aufnehmen kann, 7 Zoll.

Die Teile des Apparates.

Von den beigefügten Zeichnungen zeigt:
Figur 4: Die Gesamtansicht des Apparates.
Figur 5: Den Apparat im Grundriß.
Figur 6: Eine Seitenansicht.

Figur 7: Eine Seitenansicht des Schlittens für den Konvexspiegel.

Figur 8: Eine Seitenansicht des Schlittens für den Spiegel und die Querschiene.

Figur 9: Eine Rückansicht von dem Schlitten für den Konvexspiegel.

Figur 10: Einen Grundriß der Justieranordnung für die Querschiene.

Der Objektivhalter wird durch die Stange 105 (Figur 6) gedreht, welche der Achse des Objektivs parallel läuft und bis zum äußeren Rand des Interferometers reicht. Der Winkel, um welche die Ob-

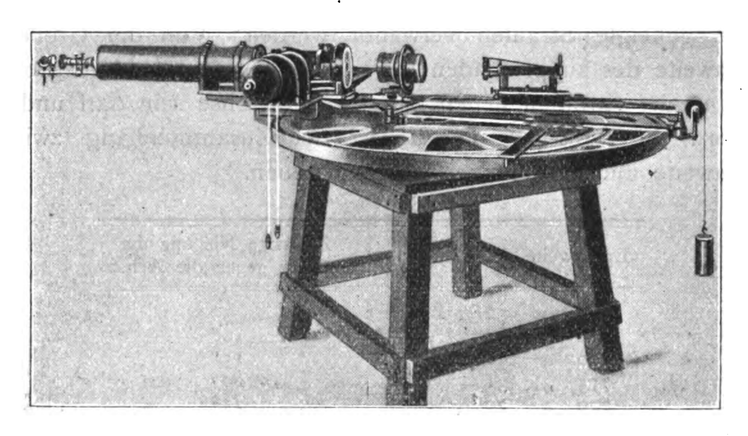


Fig. 4.

jektivachse gedreht wird, kann durch Skala und Index gemessen werden. An der Stange 105 sitzt rechtwinklig zu ihr eine Querschiene 160 (Figur 10), deren Abstand von der Drehachse des Objektivs justiert und durch eine auf der Stange 105 eingravierte Skala gemessen werden kann. Der Konvexspiegel 001 (Figur 6), von welchem das Licht durch das Objektiv hindurch zurückgeworfen wird, ist justierbar auf einem Schlitten montiert. Dieser Schlitten wird automatisch der Linse genähert oder von ihr entfernt, so daß der Krümmungsmittelpunkt des Spiegels stets in der Brennebene liegt, auf der das von der Linse entworfene Bild zustande kommen soll. Dies wird dadurch ermöglicht, daß der Spiegelschlitten durch eine Schnur mit einem Gewicht verbunden ist (s. Figur 4), welches die an dem Schlitten sitzende Scheibe 163 (Figur 8) dauernd gegen die Querschiene 160 preßt.

Die von einer geeigneten Lichtquelle kommenden Strahlen werden von dem Spiegel 10 (Figur 6) reflektiert und von der Linse 11 auf der Öffnung des Diaphragmas 12 vereinigt. Das Diaphragma ist so angebracht, daß es schnell mit einem Diaphragma anderer Öffnung ausgewechselt werden kann. Die aus der Diaphragmaöffnung austretenden Lichtstrahlen werden durch einen Kollimator

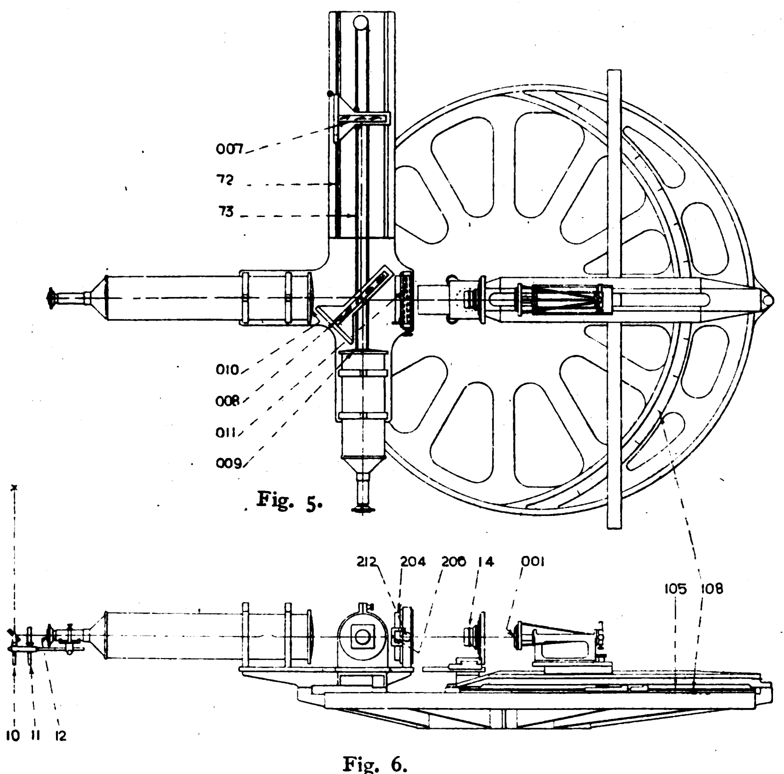


Fig. 5.

Fig. 6.

010 (Figur 5) parallel gemacht und fallen dann auf die planparallele Glasplatte 008. Die eine Oberfläche der Glasplatte 008 ist halbdurchlässig versilbert, so daß das Licht teilweise reflektiert, teilweise durchgelassen wird. Die durchgehenden Strahlen gehen dann durch ein Paar Prismen 011. Durch diese Prismen kann das Licht in einer horizontalen Ebene abgelenkt werden, wenn die Prismen durch die Schraube 212 in einander entgegengesetzten Richtungen gedreht werden. Die Ablenkung wird an einer auf der Trommel 204 befindlichen Skala und an einem Index 206 gemessen. Dann fallen die Lichtstrahlen auf das zu untersuchende Objektiv 14 und auf den

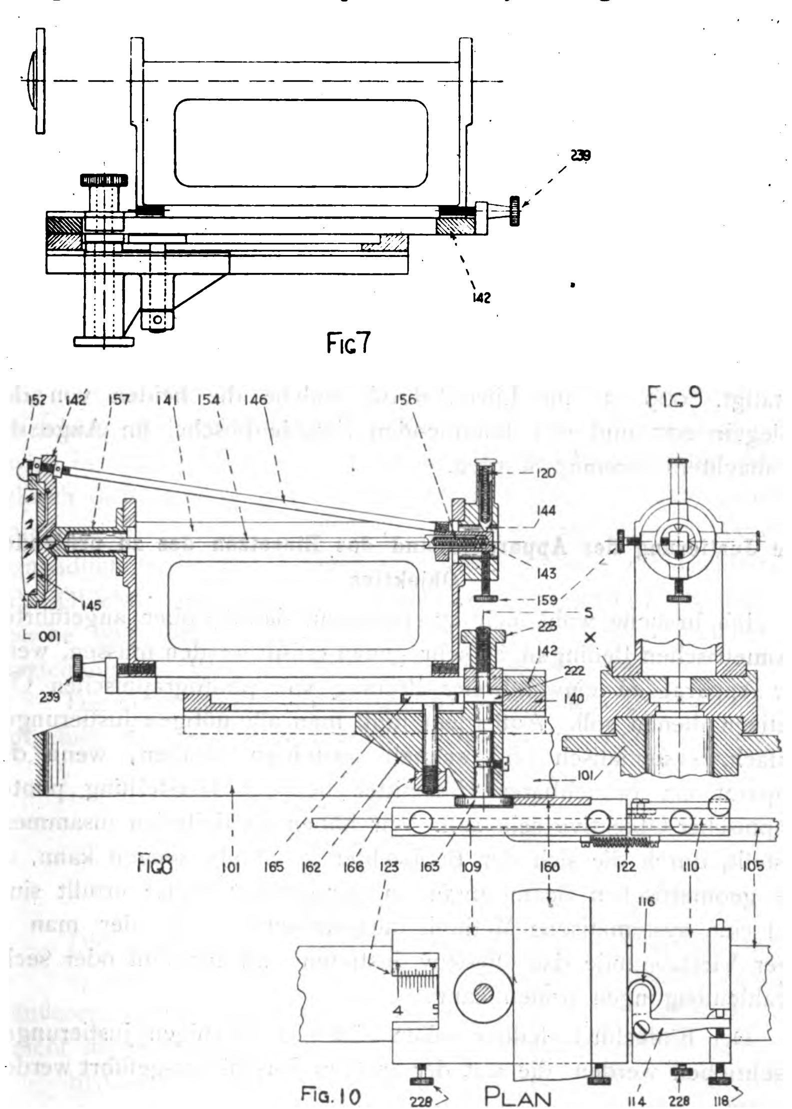
Konvexspiegel 001. Der Spiegel reflektiert die Strahlen derart, daß sie durch das zu untersuchende Objektiv und die Prismen 011 (Figur 5) auf die Platte 008 fallen, von der sie zur Linse 009 geworfen werden, welche die Öffnung in dem Diaphragma 12 abbildet. Diejenigen Strahlen, welche von der Platte 008 direkt reflektiert werden, fallen auf den Spiegel 007, von welchem sie wieder auf die Platte 008 zurückgeworfen werden. Derjenige Teil von diesen Strahlen, der von der Platte 008 durchgelassen wird, vereinigt sich dann hier mit den durch das Objektiv 14 hindurchgegangenen Strahlen.

Das Objektiv ist auf einem Schlitten montiert, welcher das Objektiv in seiner optischen Achse oder senkrecht dazu zu verschieben gestattet, so daß sein zweiter Hauptpunkt auf die Achse gebracht werden kann, um welche das Objektiv durch die Stange 105 (Figur 6 und 10) gedreht wird. Der Konvexspiegel 001 sitzt in einer Fassung 145 (Figur 8), die an einer geeigneten Platte 142 durch die Klemmschrauben 152 befestigt ist. Auf diese Weise sind die einzelnen Fassungen, von denen jede einen Spiegel von verschiedenem Krümmungsradius enthält, leicht auswechselbar.

Die Platte 142 ist mit einer konischen Vertiefung, in der eine Kugel liegt, versehen, und wird durch die Feder 156 und drei Stangen, von denen zwei 146 und 154 in der Figur 8 zu sehen sind, gegen die Kugel gedrückt. Das Federgehäuse 143 ist mit dem einen Ende der Stange 146 verbunden und bildet außerdem das Ende eines Hebels, an welchem die Schrauben 159 (Figur 8 und 9) zur horizontalen und vertikalen Feinverstellung und die Federbolzen 144 angreifen. Der Krümmungsmittelpunkt des Spiegels kann hierdurch horizontal und vertikal bewegt werden.

Das Ansatzstück 157, in welchem die Kugel ruht, und die Justiervorrichtung sind auf dem Bock 141 befestigt, der längs der optischen Achse durch die Schraube 239 (Figur 7) auf der Platte 142 verschiebbar ist. Ein Zapfen 222 (Figur 8) gleitet in einer Nut und kann mit der Klemmschraube 223 an der Platte 142 beliebig befestigt werden. Der Zapfen sitzt in dem Träger 162, in welchem auch die Scheibe 163 sitzt. Die Platte 142 ruht auf der Führung 140, an deren Unterseite der Träger 162 durch den Bolzen 165 und die Schraubenmutter 166 befestigt ist. Durch einen langen Schlitz kann der Träger 162 mit der Scheibe 163 um ein beliebig großes Stück auf der Führungsschiene 101 verschoben werden.

Durch diese Justierungsvorrichtung kann der Krümmungsmittelpunkt des Spiegels genau auf die Achse der Scheibe 163 und auf die optische Achse des zu prüfenden Objektivs gebracht werden.



Die Scheibe 163 wird durch eine Schnur mit angehängtem Gewicht (nur in Figur 4 bezeichnet) mit der Querleiste 160 in stetem Kontakt gehalten. Die Führung 140 gleitet parallel zur optischen Achse in der mit einer Nut versehenen Führungsschiene 101, so

daß wenn das Objektiv durch die Querschiene gedreht wird, die Scheibe 163, die an 160 anliegt, automatisch den Schlitten für den Spiegel um ein solches Stück verschiebt, daß der Spiegelmittelpunkt immer in der Ebene liegt, in der das Bild des Objektivs zustande kommen soll. Der Nonius 123 (Figur 10) mißt den Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Scheibe 163 und der Rotationsachse des Objektivs. Der Nonius gibt somit unmittelbar die Brennweite des Objektivs bis auf 0,025 mm an. In Figur 3 sind Spiegel 001 und Objektiv 14 mit seiner Brennebene 22 für achsenparallele Strahlen durch die ausgezogenen Linien und die entsprechende Stellung für schiefe Strahlen durch die gestrichelten Linien eingezeichnet.

Der Spiegel 007 (Figur 5) ist auf einem Gestell befestigt, das in der Nut 72 gleitet. Die Verschiebung wird durch die Schnur 73 betätigt. 009 ist eine Linse, durch welche die beiden von den Spiegeln 007 und 001 kommenden Strahlenbüschel im Auge des Beobachters vereinigt werden.

Die Justierung des Apparates und das Einsetzen des zu prüfenden Objektivs.

Ich brauche wohl nicht zu erwähnen, daß die oben angeführten geometrischen Bedingungen sehr genau erfüllt werden müssen, wenn der Apparat zu einwandfreier Prüfung von photographischen Objektiven dienen soll. Außerdem muß man alle nötigen Justierungen einfach, systematisch und schnell ausführen können, wenn der Apparat ein brauchbares Hilfsmittel bei der Herstellung photographischer Objektive sein soll. Wir haben die Kriterien zusammengestellt, durch die sich der Beobachter leicht überzeugen kann, ob die geometrischen Bedingungen in genügender Weise erfüllt sind, und eine systematische Methode ausgearbeitet, nach der man in einer Viertelstunde das Objektiv justieren und für fünf oder sechs Strahlenneigungen prüfen kann.

Der Einfachheit halber sollen hier nur diejenigen Justierungen beschrieben werden, die mit der größten Sorgfalt ausgeführt werden müssen.

a) Die Fläche des Linsenhalters muß der Querschiene 160 (Figur 8) parallel sein.

b) Die Achse des Kollimators muß den Führungsschienen 101 (Figur 8 und 9), auf denen der Spiegelschlitten sitzt, parallel sein.

c) Die Spiegel 007 und 008 (Figur 5) müssen so angebracht werden, daß die von dem Kollimator kommenden Lichtstrahlen von 008 und 007 so reflektiert werden, daß ein Bild von der Öffnung des Diaphragmas 12 auf diese Öffnung 12 selbst fällt.

d) Der Krümmungsmittelpunkt des Konvexspiegels muß auf der Achse S (Figur 8) der Scheibe 163 liegen.

e) Der zweite Hauptpunkt des Objektivs muß auf der Drehachse des Objektivs liegen.

f) Der Krümmungsmittelpunkt des Konvexspiegels muß mit dem Brennpunkt des zu prüfenden Objektivs zusammenfallen.

Die Beobachtung der Bildfehler.

Durch ein fehlerfreies Objektiv wird eine einfallende ebene Welle in eine Kugelwelle umgewandelt. Die Apparatur mißt nun die Größe der durch die Objektivfehler hervorgebrachten Abweichung der Wellenfläche von der Kugelform. Diese Abweichung wird in Wellenlängen angegeben und da die Lichtstrahlen zweimal durch das Objektiv gehen müssen, so werden die Abweichungen auch noch einmal so groß sein, als wenn auf normale Weise ein unendlich ferner Punkt abgebildet wird, da dann die Lichtstrahlen das Objektiv nur einmal passieren. Diese Abweichungen rufen eine Reihe von Interferenzkurven hervor, welche Linien gleicher Abweichung der Wellenfläche von der Kugelform sind.

Die Aberrationen eines zentrierten optischen Systems sind abgesehen von der chromatischen Aberration folgende:

Sphärische Aberration,
Coma,
Astigmatismus,
Bildfeldwölbung,
Verzeichnung.

Diese Fehler sind durch folgende Merkmale charakterisiert:

a) Sphärische Aberration: Die Randstrahlen, welche durch die äußeren Zonen des Objektivs gehen, treffen die optische Achse nicht in demselben Punkte wie die Paraxialstrahlen.

b) Coma: Die Linearvergrößerung eines sehr kleinen, auf der optischen Achse gelegenen Objektes ist von der Linsenzone, welche zur Abbildung verwandt wird, abhängig. Allerdings ist hier nur eine kleine Winkelöffnung in Betracht gezogen; jedoch ist dieselbe Definition im wesentlichen auch für photographische Objektive verwendbar, die für große Öffnungen korrigiert sind.

c) Astigmatismus: Ein dünnes Lichtbündel, das nicht homozentrisch ist, sondern von zwei Brennlinien ausgeht (oder auf diese hinzielt), heißt astigmatisch. Hier hat man es gleichfalls bei photographischen Objektiven mit Bildstrahlen großer Winkelöffnung zu tun.

d) Bildfeldwölbung: Damit von einem ebenen Objekt ein ebenes Bild zustandekommt, muß die Bedingung für die Bildfeldebenung erfüllt sein. Im anderen Falle sagt man, die Bildfläche sei gekrümmt.

e) Verzeichnung: Das Bild ist verzeichnet oder verzerrt, wenn das Objekt (gedacht ist an eine ebene, auf der Linsenachse senkrecht stehende Figur) ein ihm nicht geometrisch ähnliches Bild liefert.

In Figur 11 sind Skizzen von den Interferenzerscheinungen abgebildet, bei denen jedes Interferenzbild im wesentlichen nur durch einen einzigen der oben angegebenen fünf Linsenfehler hervorgebracht worden ist. Durch einen Blick auf diese Figuren wird der Beobachter schnell die Fehler der untersuchten Linsen auffinden und in jedem Falle ihre besonderen Merkmale erkennen können.

Es gehört ein wenig Übung dazu, sich diese Interferenzbilder geometrisch optisch zu veranschaulichen. Aber ein Beobachter, der daran denkt, daß diese Interferenzbilder Bilder der Wellenflächen darstellen, wird sich, wenn er nur kurze Zeit mit einem solchen Interferometer gearbeitet hat, fast ganz mechanisch von der Brennfläche, die dem Interferenzbild entspricht, eine Vorstellung machen können.

Man muß bei photographischen Objektiven die Aberrationsreste und ihre Wirkungen nicht einzeln, sondern als ganzes betrachten. Denn augenscheinlich ist es wertlos, ein Objektiv zu konstruieren, das Bilder liefert, welche von einer speziellen Art von Aberration frei sind, dagegen aber andere Aberrationen in einem solchen Maße zeigen, daß das Objektiv unbrauchbar ist. Deshalb müssen Aberrationsreste in solchen Grenzen gehalten werden, daß der Bildpunkt wohl geringfügige, aber keineswegs so starke Aberrationen aufweist, welche geeignet sind, die Leistungsfähigkeit des Objektivs ernstlich zu beeinträchtigen, und hierin zeigt sich gerade die Geschicklichkeit des Konstrukteurs. Es kann nun keine bessere Prüfung oder Charakterisierung eines Objektivs geben als die gründliche Prüfung mit dem vorliegenden Interferometer, da mit diesem Apparat die Größe der Abweichung der austretenden Wellenfläche von der

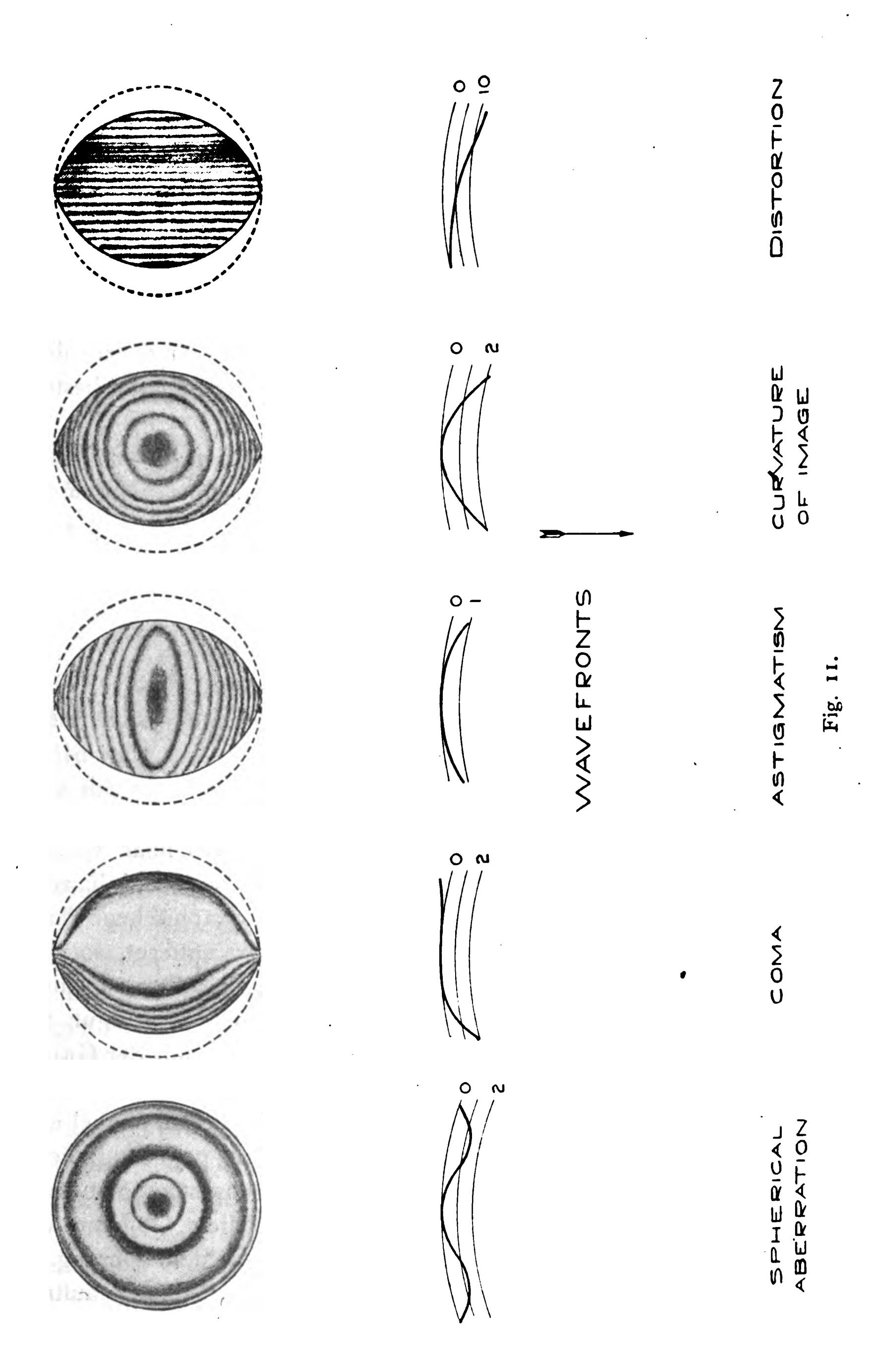

0
10
DISTORTION
0
2
CURVATURE
OF IMAGE
0
1
WAVE FRONTS
ASTIGMATISM
0
2
COMA
0
2
SPHERICAL
ABERRATION

Fig. 11.

Kugelform mit einem Male beobachtet und aufgezeichnet werden kann. Die Angaben werden durch das bis jetzt einzig befriedigende Kriterium einer guten Definition gegeben, nämlich durch die Größe der Aberrationen der Wellenfläche.

In günstigen Fällen kann die Korrektion durch Retouchieren selbst ohne Kenntnis irgendeiner optischen Theorie oder der Art der Zusammensetzung des Systems ausgeführt werden.

Nur eine Art von Aberration erfordert eine eingehende besondere Erwähnung, nämlich die Verzeichnung. Zur Messung der Verzeichnung ist die Prismenkombination 204 (Figur 6) zu dem Apparat hinzugekommen. Man kann sagen, die Verzeichnung besteht

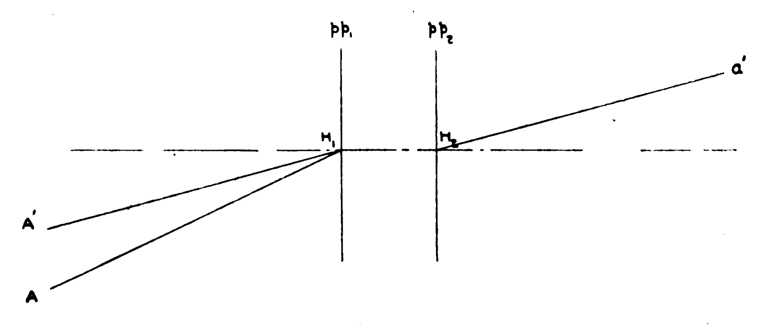


Fig. 12.

darin, daß das Bild eines Objektpunktes nicht an der Stelle liegt, wo es bei kollinearer Abbildung liegen müßte. Offenbar ist aus Symmetriegründen eine derartige Zeichnung stets radial, d. h. zieht man von dem Durchstoßungspunkt der photographischen Platte eine Gerade, die sich von der Achse des Objektivs entfernt, so wird das Bild eines Punktes, das an der Stelle a liegen sollte, an einem anderen Punkte a' jener Geraden zustandekommen (vgl. Figur 12). Wenn a' das Bild des Punktes A ist, während A' nach der Gaußschen Bildkonstruktion der zu a' gehörende Objektpunkt ist, dann ist, falls der Winkel $A\,H_1\,A'$ bekannt ist, durch diesen Winkel eine Messung der Verzerrung bei dieser Strahlenneigung gegeben. Dieser Winkel wird nun in der Tat durch das Prismensystem gemessen. Wir wollen annehmen, daß bei einem speziellen Objektiv das Strahlenbündel mit dem Neigungswinkel U nach dem Durchgang durch das Objektiv so abgelenkt wird, daß Verzeichnung auftritt. Wir wollen dann das einfallende Strahlenbüschel mittelst des Prismensystems um einen bekannten Winkel $\triangle\ U$ ablenken, so daß

die Strahlen nunmehr im Krümmungsmittelpunkt des Konvexspiegels (dessen Zentrum der Punkt der Bildebene ist, für den das Objektiv gerade geprüft wird), zur Vereinigung kommen. Dann ist die Verzerrung des Objektivs für diese Strahlenneigung gegeben durch:

$$\frac{\operatorname{tg}(U + \triangle U)}{\operatorname{tg} U} - 1 = \frac{\triangle \operatorname{tg} U}{\triangle U} \times \frac{\triangle U}{\operatorname{tg} U} = \frac{2 \triangle U}{\sin 2 U},$$

$\triangle U$ ist im Bogenmaß gemessen.

Wird $\triangle U$ im Winkelmaß und zwar in Minuten angegeben, so ist

$$\frac{\operatorname{tg}(U + \triangle U)}{\operatorname{tg} U} - 1 = \frac{0{,}0005818 \times \triangle U}{\sin 2 U},$$

wenn die Vergrößerung in der Nähe der Achse als Einheit angenommen wird. Die Gradeinteilung gibt den Drehungswinkel jedes Prismas an, und $\triangle U$ kann dann aus den zu jedem Instrument gehörenden Tabellen entnommen werden.

Die Sichtbarkeit der Interferenzstreifen.

Wertvolle Aufschlüsse über die bei dem Prismeninterferometer auftretenden Interferenzstreifen findet man in einer Arbeit von Guild (Proc. Soc. 33. 1920. 32, 40). Bis jetzt liegt noch nichts über die Sichtbarkeit der durch das Linseninterferometer erzeugten Interferenzkurven vor. Deshalb können in dieser Hinsicht die folgenden Bemerkungen wertvoll sein. Wird an Stelle der kleinen Öffnung in dem Diaphragma 12 (Figur 6) eine ausgedehnte Lichtquelle benutzt, dann beobachtet man, wenn das Instrument mit einem guten Objektiv justiert worden ist und die Beobachtung mit einem Fernrohrokular geschieht, eine Reihe von konzentrischen Ringen (Figur 13). Diese entstehen durch die Variation der relativen Verzögerung der interferierenden Strahlen, die dadurch zustandekommt, daß je nach ihrer Neigung die einzelnen Strahlen im Objektiv einen längeren oder kürzeren Weg zurückgelegt haben. Von diesem so beobachteten Ringsystem ist zu bemerken, daß jedes einzelne Stück des photographischen Objektivs einen Beitrag zu jedem Punkt des Interferenzsystems liefert. Solch ein Ringsystem ist auch im allgemeinen bei photographischen Systemen zu beobachten, welche nicht aberrationsfrei sind; und es ist auch in diesem Falle richtig, daß die ganze Fläche des photographischen Objektivs zur Bildung jedes Punktes auf dem Ringsystem beiträgt, welches



mit dem Okular beobachtet wird. In Figur 13 zeigt das erste Bild das mit dem Okular verbundene Ringsystem und das zweite, die von einem speziellen photographischen System herrührenden Interferenzkurven.

Wir wollen annehmen, daß in das Auge des Beobachters zuerst nur von einem Punkte *b* und zweitens nur von einem Punkte *b'* Licht gelangt, und wir wollen dann unser Augenmerk auf einen Punkt *A* des Objektivs richten.

Dann erscheint der Punkt *A* auf dem Objektiv hell oder dunkel, je nachdem das Licht von *b* oder *b'* ins Auge gelangt. Es ist somit klar, daß, wenn nicht das ins Auge kommende Licht von einem Gebiete herrührt, das im Vergleich zur Breite eines einzigen, im

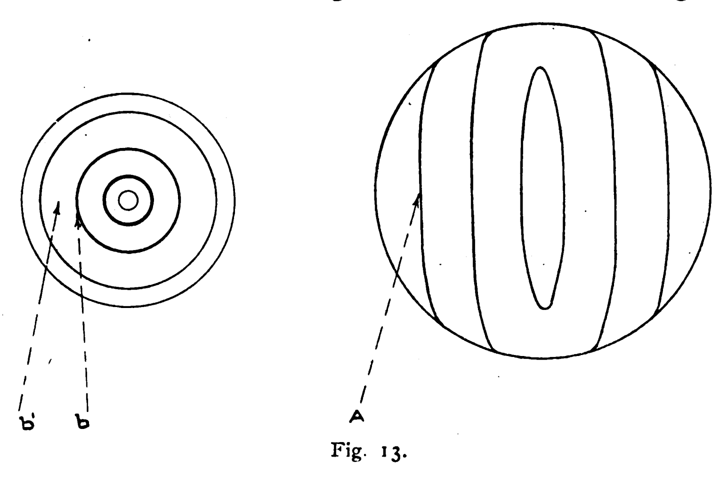


Fig. 13.

Okular sichtbaren Ringes klein ist, die auf dem photographischen Objektiv sichtbaren Interferenzstreifen verwaschen sein werden. Augenscheinlich müßte dann, um die Erscheinung gut sichtbar zu machen, das Licht, welches in das Auge des Beobachters gelangt, von dem Zentrum dieses Ringsystems herkommen. Bei den Justierungen ist gerade hierauf besonders sorgfältig zu achten. Der Apparat ist möglichst so einzustellen, daß das Ringsystem die richtige Größe erhält, damit die Lichtstärke im Apparat und besonders im Auge möglichst groß wird, ohne jedoch die Interferenzkurven undeutlich zu machen. Je näher der Konvexspiegel an dem photographischen Objektiv steht, desto besser ist diese Bedingung erfüllt. Aus diesem Grunde sind eine Reihe von Spiegeln vorhanden, so daß für jedes Objektiv der Spiegel ausgesucht werden kann, der die für die Beobachtung günstigste Beleuchtung gibt.

Die von den Interferenzkurven erhaltenen photographischen Aufnahmen.

Die erste Schwierigkeit, die sich dem Photographieren dieser Interferenzen in den Weg stellt, liegt in der Veränderung der Temperatur der Luft und des Apparates, wodurch eine Bewegung der Interferenzkurven hervorgerufen wird. Obgleich dies in keiner Weise die gewöhnliche Beobachtung stört, da trotz dieses Wanderns die Streifen die gleiche Gestalt behalten, so kann doch während der zum Photographieren der Interferenzkurven nötigen Belichtungszeit ihre fortschreitende Bewegung ein vollständig verwaschenes Bild liefern. Aus diesem Grunde verwendet man am besten bei den photographischen Aufnahmen eine Quecksilberbogenlampe als Lichtquelle. Mit einer derartigen Lampe können ganz schnell sowohl für grünes als auch für violettes Licht bei einer Belichtungsdauer von 2 Minuten scharfe Bilder erhalten werden. Mit einer geeigneten Kamera, in der auf einer langen Platte nebeneinander fünf Bilder aufgenommen werden können, kann somit in ganz kurzer Zeit ein vollständiges Bild von der Vollkommenheit irgendeines photographischen Objektivs entworfen werden. Z. B. kann ein Beobachter, wenn er ein photographisches Objektiv untersuchen soll, innerhalb einer Stunde das Objektiv mit einer Begutachtung und mit der photographischen Platte zurückgeben, falls er über folgendes Aufschluß geben soll:

a) Die Brennweite des Objektivs bis auf 0,001 Zoll genau für grünes und violettes Licht.

b) Die gesamten Aberrationen für Axialstrahlen und fünf Neigungen (einschließlich Verzeichnung). Die chromatische Variation der Aberrationen.

Photometrische und spektralphotometrische Studien I.

Von

Karl Schaum.

Eine Reihe von Mitteilungen, deren erste nachstehend veröffentlicht wird, behandelt die Methodik des Arbeitens mit dem Martensschen Schwärzungsmesser, mit dem König-Martensschen Spektralphotometer, mit den für quantitative Messungen geeigneten spektrographischen Anordnungen u. a.; ferner werden systematische Studien über spektrale Absorption im sichtbaren und im Ultraviolett und über verwandte Gebiete folgen. Die Reihenfolge der Abhandlungen ist durch äußere Umstände bedingt, macht also keinen Anspruch auf logische Aneinandergliederung.

Beiträge zur photographischen Spektralphotometrie.

Mit 1 Figur im Text.

Die Erforschung der Absorption im Ultraviolett ist von seiten der Chemiker bisher fast ausschließlich unter Verwendung der Hartley-Balyschen Methode geschehen; da die Ergebnisse dieses halbquantitativen Verfahrens von der Energieverteilung im Spektrum der Lichtquelle, von der spektralen Empfindlichkeitskurve der Plattensorte, von den Lichtverlusten in der Apparatur u. a. abhängen, war das Bestreben der Forscher auf die Schaffung einer wirklich quantitativen Methode gerichtet. Die von Physikern geschaffenen und verwendeten Verfahren sind für die Anwendung in chemischen Laboratorien zu kostspielig und zu wenig handlich. Es war daher sehr zu begrüßen, daß verschiedene Forscher, wie R. A. Houstoun[1]), V. Henri[2]), Th. R. Merton[3]) u. a. die Hartley-Balysche Methode durch verhältnismäßig einfache Kunstgriffe und Hilfsmittel, die keine nennenswerten Kosten oder Schwierigkeiten verursachten, zu quantitativer Verwertung ausgestalteten. Der Grundgedanke dieser Verfahren ist der folgende: Von zwei ursprünglich identischen Strahlenbündeln tritt das eine (1) nach Durchgang durch den absorbierenden Stoff, das andere (2) ohne spektrale Veränderung durch diesen, aber unter sonst gleichen Beeinflussungen (durch Reflexionen usw.) in den Spektrographen ein; beide erzeugen

ein „Zwillingsspektrum", d. h. zwei sich der Breite nach gerade berührende Spektren, das Absorptionsspektrum (1) und das Vergleichsspektrum (2). Hat man im Vergleichslichtbündel (2) durch eine photometrische Vorrichtung alle Wellenlängen gleichmäßig geschwächt oder hat man die Expositionszeit für die Aufnahme des Vergleichsspektrums (2) kürzer gehalten, als bei der Aufnahme des Absorptionsspektrums (1), so findet man im allgemeinen in dem „Zwillingsspektrum" eine oder mehrere Stellen, bei denen übereinanderliegende, also den nämlichen Wellenlängen entsprechende Gebiete gleiche Schwärzung aufweisen. Aus den beiden Expositionen $(J_1)_\lambda t_1$ und $(J_2)_\lambda t_2$, welche die gleichen Schwärzungen im Gebiet der Wellenlänge λ hervorgerufen haben, läßt sich die durch den absorbierenden Stoff bewirkte Lichtschwächung berechnen. Dies ist auf besonders einfache Weise möglich, wenn die Spektren des Zwillingspaares bei gleicher Expositionszeit ($t_1 = t_2$) unter gemessener Schwächung von $(J_0)_\lambda$ auf $1/n (J_0)_\lambda$ im Bündel 2 aufgenommen worden waren; denn daraus ergibt sich sofort die Durchlässigkeit des absorbierenden Stoffes für die Wellenlänge λ zu $J/J_0 = 1/n$ (J = austretende Lichtmenge, J_0 = eintretende Lichtmenge). Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Berechnung der Lichtschwächung des absorbierenden Stoffes, wenn die Spektren des Zwillingspaares ohne Schwächung im Bündel 2 unter Veränderung der Expositionszeit für das Vergleichsspektrum (2) aufgenommen worden waren; da nach K. Schwarzschild durch Strahlung von der Wellenlänge λ gleiche Schwärzung bewirkt wird, wenn (gleiche Bedingungen der Plattenbeschaffenheit und der Entwicklung vorausgesetzt) das Produkt $J_\lambda t^p$ den gleichen Wert hat, muß in diesem Falle der Wert p bzw. dessen eventuelle Abhängigkeit von λ ermittelt werden, falls man die wirklichen spektralen Extinktionskoeffizienten erhalten und sich nicht auf die Festlegung der F. Weigertschen „typischen Absorptionskurve" („Farbkurve")[4]) beschränken will (die sich übrigens nur dann ohne Schwierigkeit ergibt, wenn p von λ unabhängig ist). Bedenkt man, daß abgesehen von den mit der Bestimmung des Exponenten p verbundenen Schwierigkeiten auch noch die Unbequemlichkeit völliger Konstanthaltung der Lichtquelle oder die nicht einfache Anwendung eines rotierenden Sektors in Frage kommt, so wird man die zuerst besprochene Methode vorziehen, also die beiden Spektren bei konstantem t, am besten gleichzeitig,[5]) unter meßbarer Schwächung des Bündels 2 erzeugen.

Als Mittel zur Strahlungsschwächung kommen vornehmlich in Frage:[6])

1. Abstandsänderung.
2. Blenden im Strahlengang.
3. Reflektierende Medien.
4. Absorbierende Medien.
5. Nicolsche Prismen.

Während die unter 4. und 5. genannten Mittel wegen der selektiven Absorption, 5. ferner wegen des Dichroismus des Kalkspats unterhalb 250 $\mu\mu$ erhebliche Schwierigkeiten bereiten, ist man bei Anwendung der unter 1. und 2. angeführten Methoden frei von derartigen Komplikationen; hier machen sich aber andere Schwierigkeiten geltend, von denen in einer späteren Mitteilung gesprochen werden wird. Im folgenden sollen Beiträge zur Kenntnis der Lichtschwächung nach 3. durch Reflexion geliefert werden, und zwar wird in dieser I. Mitteilung hauptsächlich die Strahlungsschwächung durch diffus reflektierende Plättchen behandelt; hier kommt natürlich auch noch das selektive spektrale Verhalten der reflektierenden Stoffe in Frage. Eine weitere Mitteilung betrifft die Verwertung derartiger zerstreuender Systeme in der Anordnung eines Doppelröhrensensitometers, bei der man von den selektiven Eigenschaften unabhängig wird; dieses Verfahren würde also zu 2. gehören.

Die Lichtschwächung durch Reflexion und ihre Anwendung in der Spektralphotometrie.

Bearbeitet von

Sigmund Selig.[7])

Mit Hilfe des Martensschen Schwärzungsmessers wurde die Lichtschwächung (im folgenden ausgedrückt durch $\log J_0/J$, den Logarithmus der Undurchlässigkeit, s. oben) für planparallele Platten mit glatten oder mit mattierten Oberflächen sowie für planparallele Schichten aus trüben Medien untersucht. Die Plättchen waren stets senkrecht zur optischen Achse des Photometers justiert und nahmen das ganze Strahlenbündel auf. Die Lichtschwächung wurde unter Verwendung der bekannten, innen mit MgO überzogenen, durch zwei Glühlämpchen erleuchteten Hohlkugel als Lichtquelle gemessen für

1. ganz diffuses (⊛) Licht: Milchglasscheibe in Berührung mit dem Plättchen;

2. halb diffuses (×) Licht: ohne Milchglasscheibe;
3. annähernd paralleles (‖) Licht: Linse an Stelle der Milchglasscheibe.

Naturgemäß ist der Vergenzgrad des Strahlenbündels von erheblichem Einfluß auf den Betrag der Reflexion; bei matten Oberflächen und bei trüben Medien kommen aber noch besondere Umstände in Frage, die für den Sonderfall des photographischen Negativs bereits von A. Callier[8]) diskutiert worden sind.

1. Regelmäßige äußere Reflexion.

Planparallele Plättchen mit möglichst vollkommener Politur lassen sich, wie H. Lunelund[9]) für senkrechte Inzidenz gezeigt hat, für quantitative Lichtschwächung verwenden; bei einem Satz aus mehreren Plättchen ist die Reihenfolge der Anordnung natürlich ohne Belang. Für ‖ Licht erhielten wir bei Anwendung von 1 bis 3 Plättchen annähernde Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung; bei ✳ und × Licht machten sich die Mängel der Politur bemerklich.

2. Diffuse äußere Reflexion.

Als Versuchsobjekte dienten Mattglas und Mattgelatine. An einer Mattscheibe für photographische Zwecke wurden 25 Stellen photometriert; die Werte für die Lichtschwächung für ✳ Licht zeigten erhebliche Schwankungen, wobei die Schwierigkeit der Bestimmung solch geringer Lichtschwächungen zu berücksichtigen ist, indem als extreme Zahlen für $\log J_0/J$ 0,027 und 0,046 gefunden wurden; etwa $^2/_3$ der Werte lag zwischen 0,030 und 0,040. — Es ergab sich, daß die Lichtschwächung unter sonst gleichen Umständen in hohem Maße davon abhängig ist, ob die matte Seite des Plättchens der Lichtquelle zu- oder abgekehrt ist; im folgenden soll erstere Lage durch ┅━, letztere durch ━┅ angedeutet werden. — Bei der Photometrierung von sechs feinmattierten Plättchen, welche uns die Firma E. Leitz freundlichst überlassen hatte, erhielten wir folgende Werte:

Tabelle 1.
(Plättchendicke ∼ 0,5 mm.)

Plättchen Nr.	I	II	III	IV	V	VI
┅━ ‖	0,403	0,414	0,414	0,430	0,435	0,455
━┅ ‖	0,400	0,402	0,405	0,399	0,412	0,399

Die Messungen für ∗ zeigten wegen der sehr kleinen Schwächungswerte weit größere Schwankungen (s. oben). Die einzelnen 2,0 : 2,5 cm großen Plättchen hatten aber — und das ist für ihre Verwendung bedeutsam — an allen Stellen fast die gleiche Lichtdurchlässigkeit, wie bei Verschiebung im Photometer zu erkennen war. Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt es sich, zur Lichtschwächung wenn möglich, immer die gleiche markierte Stelle eines Plättchens zu verwenden.

Mattgelatine von den Geka-Werken erwies sich als ziemlich gleichförmig hinsichtlich der Durchlässigkeit.

In den Tabellen 2 A—E sind einige mit verschiedenen Plättchen bzw. Plättchenkombinationen erhaltenen Lichtschwächungen zusammengestellt.

Tabelle 2.

Mattglas.

(Plättchendicke ~ 0,5 mm.)

A.

∗	0,041	0,081	0,155	0,235	0,330	0,442
×	0,099	0,171	0,259	0,349	0,441	0,543
‖	0,403	0,797	1,020	1,240	1,483	1,708

B.

∗	0,007	0,061	0,112	0,185	0,266	0,364
×	0,075	0,141	0,207	0,288	0,355	0,457
‖	0,400	0,766	1,010	1,241	1,445	1,667

C.

∗	0,061	0,210	0,406
×	0,151	0,312	0,520
‖	0,756	1,242	1,656



D.

✳	0,068	0,216	0,412
×	0,151	0,329	0,546
‖	0,779	1,282	1,708

E.

✳	0,182	0,225	0,281	0,291	0,310	0,386
×	0,299	0,333	0,399	0,415	0,435	0,514
‖	1,250	1,250	1,470	1,490	1,513	1,644

Tabelle 3.

Mattglas.

(Plättchendicke ∼ 2,3 mm.)

✳	0,095	0,241	0,067	0,173
×	0,117	0,263	0,091	0,193
‖	0,479	0,893	0,461	0,871

Tabelle 4.

Mattgelatine.

Zahl der Plättchen	1	2	3	4	5	6	7	8
Lage ✳	0,091	0,205	0,325	0,439	0,565	0,687	0,816	0,943
Lage ✳	0,003	0,041	0,111	0,211	0,324	0,439	0,563	0,684
Die Messung in ‖ Licht ergab für beide Lagen fast die gleichen Werte:								
‖	0,59	1,00	1,28	1,51	1,72	1,87	2,06	2,21

In der Tabelle 5 A kommt der Einfluß des Ortes der Plättchenkombination auf die Lichtschwächung zum Ausdruck; unter *a* sind die bei normalem Ort, unter *b* die nach Hebung um 1,57 mm, unter *c* die nach Hebung um 2,45 mm erhaltenen Werte verzeichnet. Die Hebung der Plättchenkombination geschah durch Unterlegen eines kleinen Rahmens.

Tabelle 5 A.

Lage ——
⋯⋯

Zahl d. Plättchen:	3			4			5		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
*	0,155	0,210	0,241	0,235	0,310	0,331	0,330	0,383	0,421
×	0,259	0,273	0,279	0,349	0,360	0,373	0,441	0,459	0,470
=	1,020	1,024	1,015	1,240	1,256	1,255	1,483	1,463	1,463

Lage ⋯⋯
——

Zahl d. Plättchen:	3			4			5		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
*	0,112	0,160	0,199	0,185	0,241	0,265	0,266	0,326	0,365
×	0,207	0,209	0,215	0,288	0,293	0,315	0,355	0,369	0,383
‖	1,010	0,994	0,990	1,241	1,235	1,236	1,445	1,432	1,446

In Tabelle 5 B kommt nochmals unter *a* und *b* der Einfluß des Ortes, vor allem aber unter *b* und *c* der Einfluß der Lage bei gleicher Entfernung der mattierten Seite von der Lichtquelle zum Ausdruck; bei den Versuchen unter *b* war das Plättchen genau um eine Eigendicke gehoben.

Tabelle 5 B.

(Plättchendicke ~ 1,5 mm.)

	a —— ⋯⋯	*b* —— ⋯⋯	*c* ⋯⋯ ——
*	0,062	0,066	0,043
×	0,071	0,076	0,063
‖	0,304	0,310	0,277

In Tabelle 5 C kommt außer der Lage noch der Einfluß der Reihenfolge der Plättchen zum Ausdruck; um Plättchen mit merklich verschiedener Lichtschwächung verwenden zu können, wurden beiderseits mattierte Plättchen ⋯⋯ wie auch mattierte Plättchen aus Rußglas xxxxxx bezogen.

Tabelle 5 C.

a

(Plättchendicke ~ 1,5 mm.)

	—— ⋯⋯	⋯⋯ ——	⋯⋯ ⋯⋯	⋯⋯ ⋯⋯ —— ⋯⋯	⋯⋯ ⋯⋯ ⋯⋯ ——	—— ⋯⋯ ⋯⋯ ⋯⋯	⋯⋯ —— ⋯⋯ ⋯⋯
*	0,053	0,046	0,121	0,229	0,237	0,225	0,204
‖	0 319	0,293	0,815	1,031	1,043	1,048	1,027



b
(Plättchendicke ~ 1,5 mm.)

	— / ·········	········· / —	— / xxxxxx	xxxxxx / —	xxxxxx / — / ········· / —	········· / — / xxxxxx	xxxxxx / — / ·········	········· / — / xxxxxx
✳	0,072	0,059	0,328	0,324	0,416	0,431	0,406	0,431
‖	0,295	0,277	0,490	0,474	0,779	0,796	0,773	0,754

In Tabelle 6*) sind die Lichtschwächungen einzelner Plättchen oder Kombinationen von Mattglas bei Zusatz von planparallelen glatten Scheibchen ohne bzw. unter Verkittung mittels Cedernholzöles angegeben.

Tabelle 6.

A.

Ohne Verkittung.

	········· / ·········	— / — / ········· / ·········	········· / ········· / — / —
✳	0,073	0,099	0,108
‖	0,723	0,755	0,753

B.

Unter Verkittung.

	— / — / ·········	— / — / ·········	— / — / — / ·········	········· / — / —	········· / — / —	········· / — / — / —
✳	0,085	0,097	0,103	0,043	0,058	0,071
‖	0,409	0,423	0,421	0,397	0,415	0,399

3. Diffuse innere Reflexion.

a) Plättchen mit glatten Oberflächen: Milchglas.

Tabelle 7.

Zahl der Plättchen:	1	2	3
✳	0,337	0,607	0,844
×	0,547	0,826	1,060
‖	1,957	2,420	2,756

b) Plättchen mit einer matten Oberfläche:

α) Unentwickelte Schicht einer photographischen Platte.

Tabelle 8.

	········· / —	········· / — / ········· / —	— / ·········	— / ········· / — / ·········
✳	0,835	1,615	0,805	1,589
×	0,915	1,679	0,879	1,655
‖	2,367	3,230	2,363	3,240

*) In Tab. 6 bedeutet ········· / ········· zwei mit der glatten Fläche aneinanderliegende Mattscheibchen, — / — / ········· ein Mattplättchen mit einem auf der glatten Fläche aufliegenden planparallelen Glasscheibchen usw.

β) Entwickelte und fixierte Schicht einer photographischen Platte. Angesichts der sorgfältigen Messungen A. Calliers[8]) ist hier die Mitteilung von Werten für die Lichtschwächung entbehrlich. Es genügt die Angabe, daß hinsichtlich des Einflusses der Lage sich die gleichen Beziehungen ergeben, wie bei den Messungen unter *α*).

4. Ergebnisse der Messungen an mattierten Flächen.

1. Die Lichtschwächung durch mattierte Flächen erweist sich um so größer, je geringer der Vergenzgrad des Lichtes ist (siehe Tab. 2—6; vgl. trübe Schichten, Tab. 7—8).

2. Die Lichtschwächung ist bei ⁎ und auch bei × Licht um so beträchtlicher, je größer der Abstand des Plättchens oder der Kombination unter sonst gleichen Umständen (s. Tab. 5 A und B) von der (sekundären) Lichtquelle (Milchglasscheibe, Diaphragma, Linse) ist; bei ॥ Licht ist ein Einfluß der Entfernung kaum wahrnehmbar (s. Tab. 5 A letzte Horizontalreihe).

3. Die Lichtschwächung ist bei der Lage $\overline{\cdots\cdots}$ größer als bei der Lage $\underline{\cdots\cdots}$; bei Kombinationen ist sie um so beträchtlicher, je mehr Plättchen die erstere Lage haben; der Einfluß ist um so deutlicher, je höher der Vergenzgrad des Lichtes ist (s. Tab. 2—5; vgl. dagegen trübe Schichten, Tab. 7—8).

4. Bei Plättchenkombinationen gilt das (entsprechend formulierte) Lambert-Beersche Gesetz nicht; die Abweichungen sind am größten für ⁎ und für ॥ Licht; die Lichtschwächung wächst mit zunehmender Plättchenzahl; im ersteren Falle zu schnell, im letzteren zu langsam (s. Tab. 2 A—D); besonders groß sind die Abweichungen bei ⁎ Licht und der Lage $\underline{\cdots\cdots}$ (s. Tab. 4); große Schichtdicke bedingt stärkere Abweichungen als geringere (vgl. Tab. 2, 3 und 4). Bei × Licht sind die Abweichungen (wie nach den Ergebnissen für ⁎ und ॥ Licht zu erwarten) verhältnismäßig gering.

5. Bei Plättchen von verschiedener Durchlässigkeit ist die Reihenfolge von Einfluß auf die Lichtschwächung (s. Tab. 5 C).

Bei der Deutung dieser eigenartigen Verhältnisse (die erst auf Grund weiteren Beobachtungsmaterials versucht werden soll) und besonders der Abweichungen vom Verhalten der trüben Schichten, das durch Callier eine befriedigende Erklärung erfahren hat, ist zu berücksichtigen, daß außer der Änderung des Raumwinkels der

beleuchtenden Büschel durch Änderung der Beleuchtungsart oder des Ortes des Plättchens vor allem die Beschaffenheit mattierter Schichten zu berücksichtigen ist. Hier handelt es sich um eine Häufung von kleinen reflektierenden Spiegeln bzw. brechenden Prismen, während bei den trüben Schichten eine Häufung quasi schattenwerfender Körperchen vorliegt.

Für die vorliegende Studie genügt die Feststellung, daß durch Kombination von mattierten Plättchen (ev. unter Zuhilfenahme von polierten Plättchen) eine ausgedehnte Skala schwächender Systeme geschaffen werden kann, deren Eichung sich ein für allemal, natürlich unter genauer Einhaltung des Raumwinkels der beleuchtenden Bündel, des Ortes der Kombination und der Lage und Reihenfolge der einzelnen Plättchen durchführen läßt.

Die unter Berücksichtigung der oben angeführten Ergebnisse anzuwendende Methode der Lichtschwächung durch mattierte Plättchen usw. ist zunächst nur für Strahlen einer bestimmten Wellenlänge (für welche die Eichung vorgenommen wurde; s. 4.) ohne weiteres brauchbar; wie aber unter Anwendung der Fresnelschen Reflexionsformeln berechenbar ist und durch den Versuch bestätigt wurde, ist im ganzen sichtbaren Gebiet, innerhalb dessen der Brechungsexponent für Glas nicht übermäßig variiert, vor allem sich kein Band selektiver Absorption bemerkbar macht, die Lichtschwächung ziemlich unabhängig von der Wellenlänge; bei senkrechter Inzidenz würde sich bei poliertem Kronglas ein Unterschied von $\sim 6\,^0/_0$ für das Reflexionsvermögen bei λ 656 gegenüber dem bei 397 $\mu\mu$ ergeben; für Flußspat würde der Unterschied $\sim 4\,^0/_0$ betragen. Im Ultraviolett wäre er für Gläser und Quarz beträchtlich; bei Flußspat ergibt sich eine Differenz von $\sim 8\,^0/_0$ für R_{430} gegen R_{257}; immerhin wäre in Anbetracht der sonstigen Fehlerquellen mattierter Flußspat im Ultraviolett noch brauchbar. Eine spektrale Eichung könnte naturgemäß in allen Fällen die Methode verbessern.

Näher soll auf diese Bedenken und Schwierigkeiten nicht eingegangen werden, da (wie schon oben bemerkt wurde) in einer späteren Abhandlung ein von den selektiven Eigenschaften der mattierten Plättchen unabhängiges Verfahren beschrieben werden wird. Die im folgenden besprochene, prinzipiell weniger einwandfreie Methode verliert indessen durch das verbesserte Verfahren nicht ihre Bedeutung, weil sie dieser in anderer Hinsicht (z. B. bei der Untersuchung kleiner Partikelchen) überlegen ist.

5. Die Erzeugung des Zwillingsspektrums.

Da es bekanntlich außerordentlich schwierig ist, eine Lichtquelle völlig konstant zu halten, schien es uns, wie schon früher betont wurde, wichtig, die beiden Teile des Zwillingsspektrums unter Verwendung einer Lichtquelle (ev. auch zweier identischer Spiegelbilder einer Lichtquelle) gleichzeitig zu exponieren. Zur Erzeugung der beiden in den Spalt eintretenden Bündel (1) und (2) (s. oben) können je nach der Beleuchtungsart gewisse optische Vorrichtungen dienen, von denen — eine Lichtquelle vorausgesetzt — der Albrecht-Hüfnersche Rhombus die bekannteste darstellt; andere

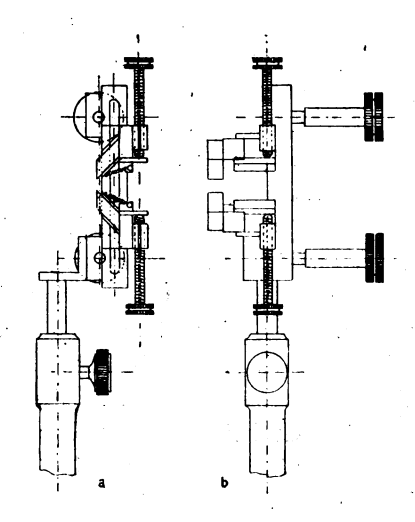


Fig. 1.

verwandte Hilfsmittel sind mehrfach beschrieben worden. Wir bedienten uns einer Vorrichtung, welche hinsichtlich der Vielseitigkeit in der Anwendung allen übrigen überlegen sein dürfte, wenn auch gewisse Schwierigkeiten bei ihrer Handhabung zu überwinden sind.

Zwei Fresnelsche Parallelepipede können durch einen Feinmechanismus (s. Fig. 1) mit ihren Schneiden in direkten Kontakt gebracht werden (besser führt man die eine Schneide ein wenig hinter die andere); bei dieser Stellung lassen sich Gase und Flüssigkeiten in Röhren (Baly-Gefäßen usw.) bzw. Küvetten, feste Stoffe in Form größerer Plättchen (auch als erstarrte Präparate zwischen Objektträger und Deckglas) untersuchen. Die Mechanik gestattet aber auch, die Prismen etwas voneinander zu entfernen, so daß der

Zwischenraum von einem kleinen Plättchen (Kriställchen) bedeckt werden kann, welches ein drittes (mittleres) Spektrum liefert; es ist diese Anordnung zweckmäßiger, als die Verwendung nur eines Parallelepipedes und Bedecken eines freigelassenen, kleinen Spaltstückes.

Die Feinmechanik gestattet eine genaue Justierung der Epipede zwecks möglichster Beseitigung der störenden Trennungs- oder Überdeckungslinie.

Die Vorderflächen der beiden Epipede, besonders die einander zugewendeten Kantenpartien, welche das Licht für die sich berührenden Spektralstreifen liefern, dürfen während des Versuchs keinen Änderungen hinsichtlich des Beobachtungsverhältnisses unterworfen sein. Unter Umständen könnte es vorteilhaft sein, zu den beiden Epipeden noch zwei (kürzere) in symmetrischer Anordnung hinzuzufügen, weil dann die korrespondierenden Partien näher beieinander liegen.

Als Lichtquelle dient ein stark beleuchteter, diffus reflektierender (mit mattem weißem Papier, mit MgO oder dergl. bedeckter) Schirm, besser noch eine Hohlkugel von Schmidt & Haensch. Der Schirm oder die Kugel muß so aufgestellt werden, daß der durch Kollimatordurchmesser, -brennweite und Spalthöhe bedingte Raumwinkel völlig von Licht erfüllt ist. Natürlich muß beachtet werden, daß der Schirmabstand von den mattierten Plättchen von Einfluß auf deren Beleuchtungsstärke und auf ihre Lichtschwächung (s. 2, Punkt 2) ist; diese Tatsache gibt erforderlichenfalls die Möglichkeit, die Lichtschwächung bei Verwendung eines Plättchens zu variieren.

6. Die Eichung der Plättchen.

Die verschiedenen Plättchen bzw. Plättchenkombinationen müssen zunächst bei bestimmter Lage, Stellung und Entfernung von dem Schirm auf ihre Lichtschwächung geeicht werden; dies geschieht, indem man sie vor das eine Parallelepiped bringt, auf der Rückseite des Epipedpaares den Martensschen Polarisationsphotometerkopf so aufstellt, daß jede der beiden Öffnungen an einer Basisfläche eines Epipeds anliegt, und nun den Drehungswinkel φ für gleiche Helligkeit aufsucht (den von 45^0 kaum abweichenden „Eigenwinkel" des Kopfes ermittelt man durch Anvisieren des Schirmes in bekannter Weise). Diese für weißes Licht vorgenommene Eichung gilt nach dem oben gesagten ohne merklichen Fehler

für alle Wellenlängen des sichtbaren Spektrums. Verwendet man Lösungen in einem nicht absorbierenden Medium, so ist es, wie weiter unten gezeigt wird, vorteilhaft, bei der Plättcheneichung eine Küvette mit diesem Lösungsmittel vor das zweite Epiped zu bringen (s. 8).

7. Die Ausführung der Extinktionsmessung.

Nach Eichung der Plättchen wird an Stelle des Photometerkopfes der Spektrograph so aufgestellt, daß die Trennungspartie der beiden Epipede den Spalt halbiert; die Spalthöhe hält man zweckmäßigerweise recht niedrig, um die photographische Platte nach Möglichkeit auszunutzen. In das eine Strahlenbündel wird das zu untersuchende Objekt, in das andere (falls zweckmäßig) ein die Reflexions- usw. Verluste kompensierendes System gebracht, dann wird unter Veränderung der Schwächungsvorrichtung (Auswechseln der Plättchen) und Verschiebung der Kassette eine möglichst große Anzahl von Zwillingsspektren gewonnen. An dem fertigen Negativ haben wir die Stellen gleicher Schwärzung auf folgende Weise ermittelt:

Die Platte wird auf die Mattscheibe eines Retuschiergestells gelegt und bei hellem Licht betrachtet. Auf das Negativ wird eine Al-Schablone mit 15 langen Ausschnitten gebracht, deren Breite etwas geringer ist, als die Höhe eines Zwillingsspektrums. Jedes Zwillingsspektrum wird durch jeden der 15 Schlitze betrachtet, indem eine bestimmte einphotographierte Vergleichslinie (Na-Linie) und die Stelle vermeintlicher Schwärzungsgleichheit am Schlitzrand auf dem Al-Blech mit Bleistift markiert wird. Das Mittel aus den 15 Markierungen gestattet die Feststellung der Stelle gleicher Schwärzung mit einem mittleren Fehler von meist $\pm 1{,}1\ \mu\mu$ (oder einigen $\mu\mu$ in weniger günstigen Fällen).

8. Die Berechnung der Molarextinktion.

Ist in einem Zwillingsspektrum die Stelle gleicher Schwärzung bei der Wellenlänge λ_n gefunden worden, so ergibt sich die Molarextinktion

$$E_{\lambda_n} = \frac{1}{c\,d} \log \frac{J_0}{J}$$

aus der Molarität c, der Schichtdicke d und dem Wert $\log J_0/J$, den man in einfacher Weise aus der photochemischen Messung

der verwendeten Plättchenkombination unter Berücksichtigung der Anordnungen beim Photometrieren und bei der Spektralaufnahme erhält. Wir wollen nur den Fall betrachten, daß bei Verwendung eines im sichtbaren Spektrum nicht absorbierenden Lösungsmittels bei der Auswertung der Plättchenkombination im anderen Strahlengang eine Küvette mit Lösungsmittel angebracht war. Dieses Strahlenbündel (1) werde durch Küvette + Lösungsmittel von J_1 auf J_3, von Küvette + Lösungsmittel + gelöstem Stoff auf J_4 geschwächt; das andere Bündel (2) erfahre durch die Plättchenkombination ebenfalls eine Schwächung auf den letztgenannten Wert J_4 (visuell für alle Wellenlängen, photographisch nur für λ_n!). Ermittelt werden soll die Lichtschwächung für den gelösten Stoff allein, also zunächst das Verhältnis J_3/J_4. Dieses ist identisch mit dem photometrisch bei der geschilderten Anordnung aus φ sich ergebenden Lichtstärkenverhältnis der beiden Bündel (1) und (2).

9. Die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Über die mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens erzielbare Meßgenauigkeit mögen die in Tab. 9 zusammengestellten, von verschiedenen Beobachtern gefundenen Molarextinktionswerte orientieren. Angaben über Molarität sind nicht aufgenommen, da die einzelnen Stoffe in verschiedenen Konzentrationen zur Anwendung

Tabelle 9.

$CuSO_4$				K_2CrO_4			$K_2Cr_2O_7$		
λ	gelöst		fest	λ	gelöst		λ	gelöst	
	Gr.	S.	S.		Gr.	S.		Gr.	S.
558			0,315	478		17,0	520		30,1
568	0,358			480	12,8		521	28,7	
571			0,530	482		11,0	522		24,5
578		0,420		499		1,88	538	7,24	7,89
590	0,652			501	1,77		Azobenzol auf Objektträger		
597			0,721	502		1,38			
603		0,890	0,906						
609		1,09						geschmolz.	erstarrt
610	1,16				$KMnO_4$			S.	S.
615		1,30			gelöst		485		2,77*
617	1,37				H.-Cl.	S.	500		2,66*
623		1,59		545		2328	504	2,89*	
625	1,61			546	2303		521	2,77*	

Gr. = F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**. 1004. 1903.
H.-Cl. = A. Hantzsch u. R. H. Clark, Z. phys. Chem. **63**. 378. 1908.
S. = S. Selig, Diss. Gießen 1919.

kamen und bei allen das Beersche Gesetz innerhalb der in Frage kommenden Konzentrationsgrenzen gilt. Um die Reflexionsverluste am festen $CuSO_4$ einigermaßen zu kompensieren, wurde bei der Photometrierung der Schwächungsvorrichtungen am Ort des Kristalls ein Glasplättchen angebracht; da der mittlere Brechungsexponent für festes $CuSO_4$ und Glas annähernd übereinstimmt, wird dadurch eine bei dieser Methode ausreichende Kompensation bedingt. Die mit * bezeichneten Werte beim Azobenzol stellen nicht Molarextinktionen dar, sondern die Werte log ($\log J_0/J$), die zur Konstruktion der typischen Farbkurve nach Weigert[4]) verwendet werden; eine Berechnung der Molarextinktion an dem zwischen Objektträger und Deckglas erstarrten Schmelzfluß des Azobenzols ist nicht möglich. Beim Azobenzol scheint unter vergleichbaren Umständen die kristallisierte Phase schwächer zu absorbieren, als die flüssige (was häufig der Fall ist); beim $CuSO_4$ zeigen die Werte ein entgegengesetztes Verhalten an, doch bedarf es zur Aufklärung noch weiterer Messungen.

Literatur.

1) R. A. Houstoun, Proc. R. S. Edinburgh, Bd. 31 u. 32.

2) V. Henri, Phys. Z. **14**. 515. 1913.

3) Th. R. Merton, J. chem. Soc. **103**. 124. 1913.

4) F. Weigert, Ber. chem. Ges. **49**. 1496. 1916.

5) Chr. Winther, Z. f. wiss. Phot. **22**. 125. 1923, hat auch bei sukzessiven Aufnahmen gute Ergebnisse erzielt; eine Ausgestaltung seiner Vorrichtung nach dem Vorbild des bekannten Schmidt & Haenschschen Beleuchtungsapparates bei dem König-Martensschen Spektralphotometer wäre sehr empfehlenswert.

6) Siehe dazu die Literaturzusammenstellung bei H. Ewest, Berliner Dissert. 1913; s. ferner K. Schaum, Deutsche optische Wochenschrift 1917, 113; Konrad Schaefer, Z. f. angew. Ch. **33**. 25. 1920.

7) Auszug aus der Dissertation Sigmund Selig: Beiträge zur photographischen Spektralphotometrie, Gießen 1919.

8) A. Callier, Z. f. wiss. Phot. **7**. 257. 1909.

9) H. Lunelund, Phys. Z. **10**. 222. 1909.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, 1919/23.

Bücherbesprechungen.

Sensitometrie. E. Goldberg, Der Aufbau des photographischen Bildes. Halle 1922, W. Knapp. Aus der Erkenntnis heraus, daß die bisherigen zahlengemäßen Prüfungs- und Definitionsmethoden photographischer Schichten unzulänglich und deshalb von den technischen Kreisen abgelehnt worden sind, hat der hochverdiente Verf. seit etwa 10 Jahren sich in stiller Forschertätigkeit mit der Begründung einwandfreier Untersuchungsmethoden über das Zustandekommen einer photographischen Aufnahme beschäftigt; die Ergebnisse werden nunmehr, nachdem Klarheit über die Grundlagen des vielseitigen Problems gewonnen worden ist, erstmalig in der vorliegenden klassischen Schrift der Öffentlichkeit übergeben. Eine auch nur annähernd orientierende Angabe des Inhaltes dieser überraschend vielseitigen Monographie könnte nur in Form eines umfangreichen Referates gegeben werden; leider verbietet die ungemeine Raumknappheit, die unseren Referatenteil überhaupt auf ein Minimum herabdrückt, um die Veröffentlichung der Originalabhandlungen nicht über alles Maß zu verzögern, die Lieferung ausgiebiger Besprechungen; der Berichterstatter muß sich deshalb darauf beschränken, die Haupt-Kapitelüberschriften anzuführen: Das Helligkeitsdetail; die Lehre vom Objektumfang; die Lichtverteilung im optischen Bild; photometrische Eigenschaften von verschiedenen Objektarten; charakteristische Kurve und Detailkurve; Sensitometrie des Positivs; Sensitometrie des Negativs; Anpassung der Gestalt der Schwärzungskurve an die Helligkeitsverteilung im Naturobjekt. Goldbergs Schrift stellt wohl den größten Fortschritt dar, den die wissenschaftliche Photographie seit Hurter und Driffield erfahren hat. — J. M. Eder, Ein neues Graukeil-Photometer. Halle 1920, W. Knapp. Diese aus einigen früheren Veröffentlichungen des um die Sensitometrie hochverdienten Verfassers hervorgegangene Anleitung wird allen photographisch und überhaupt photochemisch Arbeitenden ein unentbehrlicher Wegweiser werden.

Latentes Bild; Negativ- und Positiv-Verfahren. Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. 2. Aufl. Dresden 1921, Th. Steinkopff. Der Verf., dem die wissenschaftliche Photographie die wichtigsten Ergebnisse auf dem Gebiet der Photokolloidchemie verdankt, hat in der neuen Ausgabe seines bekannten Buches die „Einführung in die allgemeine Kolloidchemie“ gestrichen und den so gewonnenen Raum zur Darstellung neuer Erkenntnisse verwendet, wobei auch die älteren Kapitel eine völlige Umgestaltung erfahren haben. — Lüppo-Cramer, Negativ-Entwicklung bei hellem Licht. Leipzig 1921, M. Eger. Die Entdeckung der desensibilisierenden Wirkung der Safranine und anderer Stoffe sowie die Verwertung dieser Tatsache zur Entwicklung bei hellem Licht stellt den wichtigsten Fortschritt auf praktisch-photographischem Gebiet aus den letzten Dezennien dar. Der Verf., dem diese wertvolle Errungenschaft zu verdanken ist, bringt in der vorliegenden Schrift eine auch in wissenschaftlicher Hinsicht sehr schätzenswerte Übersicht über das neue, vielversprechende Gebiet. — Graßhoff-

Loescher, Die Retusche von Photographien. 13. Aufl., bearb. von K. Weiß. Berlin 1922, Union. — H. Müller und P. Gebhard, Die Mißerfolge in der Photographie II: Positivverfahren. 5.—6. Aufl. Halle 1920, W. Knapp. — A. Hübl, Das Kopieren bei elektrischem Licht. 2. Aufl. Halle 1920, W. Knapp. — P. Hanneke, Das Arbeiten mit Gaslicht- und Bromsilber-Papieren. 2. Aufl. Halle 1920, W. Knapp. — E. Stenger, Neuzeitliche photographische Kopierverfahren. 3. Aufl. Halle 1920, W. Knapp. — E. Guttmann, Die Selbstbereitung von Bromöldruckfarben. 2. Aufl. Der Umdruck im Bromöldruckverfahren. 2. Aufl. Halle 1918/19, W. Knapp. — O. Siebert, Die Verarbeitung der Entwicklungspapiere. Leverkusen 1922, Fr. Bayer & Co. — F. Klinger, Der Bromöldruck mit Bayer-Papieren. Leverkusen 1922, Fr. Bayer & Co. — E. Stenger, Wiederherstellung alter photographischer Bilder. Halle 1920, W. Knapp. — Franz Hainz, Die Aufmachung und Ausstattung des Lichtbildes. Berlin 1922, Union. — Hans Schmidt, Vorträge über Chemie und Chemikalienkunde für Photographierende. 3. u. 4. Aufl. Halle 1920, W. Knapp.

Anwendungen. Kurt Laubenheimer, Lehrbuch der Mikrophotographie. Wien 1920, Urban & Schwarzenberg. Ein ausführliches, vorwiegend die praktische Seite der mikrophotographischen Arbeiten unter Einschluß der Farbenphotographie berücksichtigendes Handbuch. — R. Schmehlik, Die Anwendung des Mikroskops. Berlin 1922. Union. Enthält außer allgemeinen Darlegungen über Mikroskopie und Mikroprojektion einen Abschnitt über Mikrophotographie; besonders wertvoll sind die beigegebenen 21 Tafeln, die Apparatenkonstruktion, -Aufbau und -Leistungen, zum Teil an der Hand photographischer Aufnahmen, wiedergeben. — Alfred Hay, Sehen und Messen. Leipzig 1921, Fr. Deuticke. Eine recht zweckmäßige Einführung in die Photogrammetrie, Stereoskopie und Stereophotogrammetrie. — T. Fischer, Über die Berechnung des Rückwärtseinschnitts bei Aufnahmen aus Luftfahrzeugen und Genauigkeitsuntersuchungen mit dem Pulfrichschen Bildmeßtheodolit. Jena 1921, G. Fischer. — H. Rumpff, Die wissenschaftliche Photographie als experimentelle Grundlage des Geschützbaues. Düsseldorf 1920, Kommissionsverlag bei H. Gonski, Cöln, Salierring 57.

Von Neuerscheinungen liegen vor: E. Gehrke, Physik und Erkenntnistheorie. Leipzig 1921, B. G. Teubner. — O. Kausch, Die unmittelbare Ausnutzung der Sonnenenergie. Weimar 1920, C. Steinert. Behandelt hauptsächlich die Umwandlung der Sonnenstrahlung in Wärme und deren Ausnutzung. — M. Möller, Das Ozon. Braunschweig 1921, Fr. Vieweg. Eine vortreffliche Monographie, die wertvolles Material über die Elektrochemie der Glimmentladung bringt.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



Metzger & Wittig, Leipzig.

XXII. Band. Heft 8.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen





1923

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstrafse 16

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt für Belgien Frcs. 60.—; Dänemark Kr. 25.—; England £ 1/4/—; Finnland Marka 75.—; Frankreich Frcs. 60.—; Holland fl. 14.—; Italien Lire 75.—; Japan £ 1/4/—; Norwegen Kr. 30.—; Schweden Kr. 25.—; Schweiz Frcs. 25.—; Spanien Pes. 30.—; U.S.A. $ 5.—.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Karl Schaum und Marguerite Funck, Über den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektren der Boran- und Phosphorsalz-Perlen.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXII. Band. 1923. Heft 8.

Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber.

Von

Ragnar Strömberg.

(I. Mitteilung.)

Mit 5 Figuren im Texte.

A. Einleitung.

Die Frage über die chemischen oder physikalischen Erscheinungen, die auftreten, wenn Halogensilber durch die Einwirkung des Lichtes beeinflußt wird, hat seit längerer Zeit die Forscher auf den verschiedenen Gebieten der Physik und Chemie in hohem Maße beschäftigt, und zahlreiche Versuche sind ausgeführt worden um den photochemischen Prozeß zu erklären, der als Endergebnis das durch chemische oder physikalische Hilfsmittel entwickelte Bild liefert, oder eine wissenschaftlich unangreifbare Erklärung für die Natur des latenten Lichtbildes zu geben.

Eine große Anzahl Erklärungen sind in den meisten Handbüchern der Photographie[1]) zusammengestellt, aber sie sind im allgemeinen nicht auf direkt erhaltene Tatsachen gegründet, sondern stützen sich auf Beobachtungen von Bildmaterial, das nach Entwickeln erhalten wurde. Das entwickelte photographische Bild ist ein Ergebnis verschiedener Prozesse, so daß der primäre photo-

---

[1]) S. z. B. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. I, 2. Teil, S. 277, 1906 und Phot. Korresp. 1913, S. 61.
J. Eggert u. W. Noddack, Berl. Akad. Ber. S. 631, 1921.
F. Weigert, Berl. Akad. Ber. S. 641, 1921.
F. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. **99**. 499. 1922.
M. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **20**. 189. 1921.
L. Silberstein, Phil. Mag. [6] **44**. 257. 1922.
L. Silberstein u. A. P. H. Trivelli, Phil. Mag. [6] **44**. 956. 1922.
A. P. H. Trivelli u. L. Righter, Phil. Mag. [6] **44**. 252. 1922.
F. C. Toy, Phil. Mag. [6] **44**. 352. 1922.
F. C. Toy, Phil. Mag. [6] **45**. 715. 1923.

chemische Prozeß dabei immer verhüllt wird, und die Folge davon ist, daß die Natur des latenten Lichtbildes bis jetzt nicht als sichergestellt angesehen werden kann.

Die jetzigen Ansichten über die Natur des latenten Lichtbildes können in zwei Hauptgruppen verteilt werden: Einige Theorien stützen sich auf die Zersetzung der Silberhaloide bei Belichtung, daß also eine Brom- (Chlor-,Jod-) abspaltung eintritt, wobei entweder ein „Subhaloid“ oder ein „Silberkeim“ entsteht; andere Theorien dagegen nehmen an, daß die Belichtung mit physikalischen Veränderungen der Silberhalogene verbunden ist, sei es mit molekularen oder mit interatomaren Veränderungen.

Man könnte jetzt erwarten, daß eine Entscheidung zu gunsten der ersten oder der zweiten Ansichtsgruppe sehr leicht durchführbar sei, nämlich durch Benutzung einer sehr empfindlichen Wage; aber die ersten Theorien nehmen sämtlich an, daß „die Bromabspaltung im latenten Lichtbild stets so gering ist, daß sie sich der Wägung entzieht“[1]). Auf diese Weise könnte man also von vornherein nichts entscheiden.

Indessen behauptet M. Volmer[2]) (1910), es sei ihm gelungen, den photochemischen Prozeß mittels einer empfindlichen Mikrowage nachzuweisen. Daraus scheint hervorzugehen, daß man in der Tat hier eine neue Methode erhalten habe, den photochemischen Prozeß im einzelnen zu verfolgen und damit die Natur des latenten Lichtbildes sicherzustellen.

Weil dieser von Volmer angestellte Versuch zu verschiedenen nicht nur von mir, sondern auch von anderen ausgeführten Untersuchungen Veranlassung gab, werde ich hier über seine Arbeitsmethode näher berichten.

Volmer hatte eine Mikrowage von dem von Salvioni[3]) 1901 konstruierten Typus. Die Form der Mikrowage geht aus Fig. 1 hervor. *G* ist ein Glasfaden von 0,05 mm Dicke, der an dem eingeschliffenen Stöpsel *A* festgeschmolzen ist und bei *B* eine Biegung hat.

An *B* ist ein unten mit einem Häkchen *C* versehener Pt-faden angebracht, an dem die zweckmäßig behandelte Glasplatte angebracht werden konnte. Durch ein Mikroskop konnte die Spitze

[1]) Eder, a. a. O. S. 277.

[2]) M. Volmer, Photographische Umkehrungserscheinungen. Dissert. Leipzig 1910, S. 37.

[3]) Salvioni, Misura di masse comprese fra g 10^{-1} a g 10^{-6}, Messina 1901.

des Fadens bei *D* beobachtet und die Gewichtsänderungen festgestellt werden. Die ganze Anordnung wurde in ein geräumigeres Glasrohr eingeführt, das evakuiert werden konnte, und das mehrere Tage hindurch ein Vakuum von 0,001 mm Hg hielt.

Eine sehr dünne Glasplatte wurde versilbert und an die Wage gehängt. Durch eine Rohrleitung wurden dann Bromdämpfe eingeführt, die augenblicklich auch im Dunkeln die Silberschicht angriffen. Als schließlich Gleichgewicht eingetreten war, hatte die Platte an Gewicht zugenommen entsprechend 14 Skalenteilen. Das Gewicht der Silberschicht betrug 18 Skalenteile, was andeuten sollte, daß alles Silber in Silberbromid übergeführt worden war.

Als nun das Licht von einer starken Projektionslampe die Bromsilberplatte traf, erlitt diese eine Gewichtsabnahme von 6 Skalen-

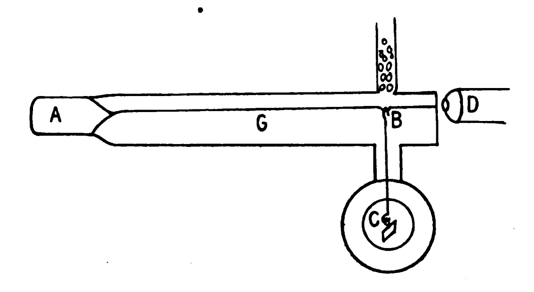


Fig. 1.

teilen, was nach dem Verf. eine Zersetzung des Bromsilbers beispielsweise nach der Gleichung

$$AgBr + Licht = Ag + Br \text{ (Br geht in Dampfform weg)}$$

bedeuten soll.

Wenn man annimmt, daß die Reaktion nach dieser Gleichung vorgeht, kann man leicht berechnen, wieviel Bromsilber bei dieser Belichtung zersetzt worden ist. Eine einfache Berechnung ergibt, daß durch die Zersetzung 43 % Brom entbunden worden sind.

Wenn man dagegen nach Luther[1]) annimmt, daß die Zersetzung nach der Gleichung

$$2\,AgBr + Licht = Ag_2Br + Br$$

geschieht, würde das Ergebnis einer Zersetzung bis auf 86 % entsprechen.

[1]) R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chemie **30.** 628. 1899.

Dies ist in Kürze die Ausführung der Untersuchung und das Ergebnis, das Volmer erhielt. Danach wäre es also möglich, mittels einer empfindlichen Mikrowage die Einwirkung des Lichtes auf eine Bromsilberschicht im einzelnen zu verfolgen.

Als ich im Jahre 1916 einige Konstruktionsänderungen an der Petterssonschen[1]) Mikrowage ausgeführt und eine für die obwaltenden Verhältnisse passende und konstante Empfindlichkeit erhalten hatte, trug mir Herr Dozent Arvid Odencrants auf, Volmers Untersuchungen fortzusetzen und mit der neuen Mikrowage im einzelnen die Lichteinwirkung auf AgBr zu bestimmen. Die Mikrowage besaß nämlich zu diesem Zwecke mehrere wertvolle Eigenschaften. Erstens hatte sie eine beträchtlich größere Empfindlichkeit als die von Volmer benutzte Salvioniwage. Während diese von Volmer eine Empfindlichkeit von etwa 0,0001 mg erhielt, erreichte ich bei mäßiger Schwingungsdauer eine Empfindlichkeit von 0,0000027 mg pro Skalenteil, wobei die einzelnen Empfindlichkeitsbestimmungen, mit einer Zwischenzeit von zwei Wochen ausgeführt, bis auf ± 0,00000001 mg übereinstimmten. Weiter gestattete die Wage eine größere Belastung und vor allem ein größeres Untersuchungsgebiet als die von Volmer benutzte. Möglichkeiten waren also vorhanden, die Einwirkung verschiedener Lichtmengen auf Bromsilber zu verfolgen und etwaigenfalls die Wirkung von derselben Lichtquantität feststellen zu können, die in verschiedener Weise durch Veränderung der Intensität und Dauer der Belichtung der Bromsilberplatte zugeführt wurde.

B. Das Untersuchungsmaterial.

Als Träger der Bromsilberschicht wurden sehr dünne Deckgläser gewählt, welche in der Mikroskopie Anwendung finden. Die Stärke der Gläser betrug 0,1 mm. Bei der Versilberung wurden die von Kohlrausch[2]) empfohlenen Böttgerschen Lösungen benutzt. Die gut gereinigten entfetteten Deckgläser wurden in die Versilberungsflüssigkeit eingeführt und die Lösung wurde während des ganzen Fällungsprozesses in Bewegung gehalten. Dadurch wurde eine ebene feinkörnige spiegelnde Oberfläche erzielt. Das Überführen des Silbers in Bromid geschah in jedem einzelnen Falle nach der Aufhängung der Platten in der Wage.

[1]) Hans Pettersson, A new microbalance and its use. Göteborgs Vet. Vitterh. Samf. 1914. IV: th series XVI.

[2]) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 11. Aufl., S. 36, 1910.



Fig. 2 zeigt die Mikrowage mit Zubehören in Vertikalprojektion. Bei diesen Untersuchungen wurde jedoch das Wagerohr bei *A* durch ein anderes von 50 cm Länge ersetzt und der Aufhängungsfaden wurde in demselben Maße vergrößert.

Die Versuche wurden in zwei Serien und zwar bei verschiedenem Druck ausgeführt, nämlich die eine bei einem Druck von 145 mm Hg, die andere bei einem Druck von etwa 0,001 mm also

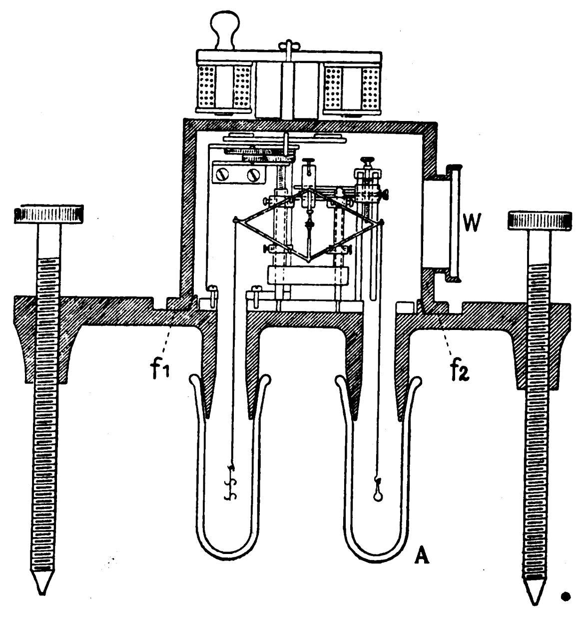


Fig. 2.

innerhalb ganz verschiedener Druckgebiete. In allen Fällen wurden zum Vergleich Blindversuche mit einer Glasplatte ohne Belegung ausgeführt.

C. Untersuchungen bei einem Druck von 145 mm Hg.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine versilberte Glasplatte von der Größe 18 × 7 mm wurde an den Aufhängungsfaden bei *A* angebracht und die Silberschicht wurde dadurch in Bromsilber übergeführt, daß die Platte eine lange Weile im Dunkeln in einer Bromatmosphäre gehalten wurde. Die für die Einstellung der Wage erforderlichen Operationen wurden im Lichte einer Dunkelkammerlampe unternommen und die Platte war dabei auch vor dem Licht dieser Lampe sorgfältig geschützt.

Für die Belichtung der Bromsilberplatte wurde eine Nernstlampe benutzt. Der Abstand zwischen der Lampe und der Platte betrug 1 m und die Lampe war so aufgestellt, daß die Lichtstrahlen die Bromsilberschicht rechtwinklig trafen. Der Wagebalken wurde desarretiert und die Wage nahm ihre Gleichgewichtslage ein. Der Ausschlag der Wage wurde dann während 20 Minuten beobachtet und dabei blieb die Lage der Wage innerhalb 0,5 Skalenteilen konstant.

Die Nernstlampe wurde darauf angezündet und der Auschlag nach Verlauf jeder ganzen Minute vom Anfang der Belichtung beobachtet. Das Resultat dieses Versuches war in der ersten Minute des Belichtungsintervalls ein Ausschlag von 3 Skalenteilen, ent-

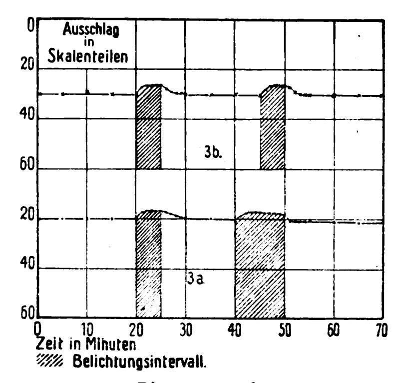


Fig. 3a u. 3b.

sprechend Gewichtsabnahme. Dieser Ausschlag war während der Belichtung konstant und erst 5 Minuten nach der Abblendung des Lichtes nahm die Wage ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage ein. 15 Minuten danach wurde der Versuch wiederholt, und mit ähnlichem Befund, indem diesmal der Ausschlag 3,5 Skalenteile in derselben Richtung betrug. Auch nun ging der Ausschlag innerhalb 3 Minuten nach dem Aufhören der Belichtung zurück.

Fig. 3a gibt eine graphische Darstellung des Versuchsresultats. Der Ausschlag ist hier in natürlicher Größe wiedergegeben und jeder Skalenteil entspricht $2{,}75 \cdot 10^{-6}$ mg.

Das Verhalten der Wage bei der Belichtung der Platte war von großem Interesse. Aus den sukzessiven Beobachtungen ging hervor, daß die Wage in zwei Minuten eine neue Gleichgewichtslage einnahm, die dann einige Minuten konstant war. Im zweiten

Falle, als die Belichtung 10 Minuten dauerte, trat sogar am Ende der Belichtung eine allmähliche Abnahme ein.

Um diese Verhältnisse erklären zu können, wurde ein neuer Versuch ausgeführt, diesmal mit einer Glasplatte ohne Bromsilberschicht, aber von derselben Form und Größe wie die früher benutzte. Bei demselben Druck und gleichartiger Belichtung betrug der Ausschlag 3,7 Skalenteile. Beim Aufhören der Belichtung nahm die Wage ihre Gleichgewichtslage nach 2 Minuten zurück. Nach 20 Minuten wurde der Versuch wiederholt und völlig mit demselben Erfolg.

Das Resultat dieses Versuches ist in Fig. 3b dargestellt. Vergleicht man die beiden Resultate miteinander, kann man behaupten, daß der Effekt der Belichtung in beiden Versuchen derselbe ist, und daß die Gewichtsänderungen der Platten thermischen Verhältnissen bei der Belichtung zuzuschreiben sind.

Es geht also aus diesem Versuch hervor, daß unter einem Druck von 145 mm Hg bei einer Belichtung mit einer Nernstlampe auf 1 m Entfernung während 15 Minuten keine beobachtbare Bromabspaltung stattfindet oder die Bromabspaltung beträgt weniger als das 0,5 Skalenteil entsprechende Gewicht, d. h. weniger als 0,000001 mg pro qcm.

D. Untersuchungen bei niedrigem Druck (0,0013—0,0033 mm Hg).

Da die ersterwähnten Versuche bei mäßigem Druck keine Gewichtsänderungen der Bromsilberplatte zeigten, wurde eine neue Versuchsserie bei niedrigem Druck — etwa 0,001 mm Hg — unternommen. Die Anordnungen waren dieselben wie früher. Eine versilberte Glasplatte von 1,5 qcm wurde an die Wage angebracht und bromiert. Nach vollendeter Einstellung der Wage wurde die Wage evakuiert und der Druck mit einem von C. Benedicks abgeänderten Mac Leodschen Manometer bestimmt. Die Wage wurde desarretiert und nahm erst nach 30 Minuten ihre Gleichgewichtslage ein, weil die Dämpfung bei diesem niedrigen Druck sehr gering war. Während dieser Zeit war die Bromsilberplatte vollständig vor jedem Licht geschützt. Das ganze Rohr bei *A* war nämlich von einem schwarzen für Licht undurchdringlichen Pappzylinder umgeben.

Der Ausschlag der Wage wurde bestimmt und während der folgenden 5 Minuten war der Ausschlag unverändert. Dann wurde die Platte mit der Nernstlampe in einer Entfernung von 20 cm



belichtet. Die Lampe war zuerst mit einem Schirm abgeblendet, der durch eine passende Vorrichtung vom Beobachtungsplatz an der Skala der Wage aus reguliert werden konnte. Die Beobachtungen wurde jede 15. Sekunde im Belichtungsintervalle ausgeführt. Der Druck in der Wage betrug erst 0,0013 mm und am Ende 0,0033 mm.

Das Ergebnis dieses Versuches ist in Fig. 4 graphisch wiedergegeben.

Das Belichtungsintervall betrug zuerst 7, das zweite Mal 15 Minuten. Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß

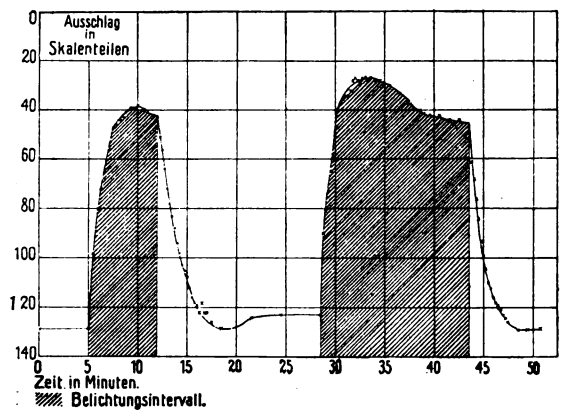


Fig. 4.

bei der Belichtung eine erhebliche Abnahme des Gewichts der Bromsilberplatte eintrat. Diese Abnahme erreichte in beiden Fällen ihren höchsten Wert innerhalb 3,5 Minuten und begann darauf zurückzugehen. Nach der Beendigung der Belichtung nahm das Gewicht der Platte zu, anfangs sehr schnell, dann langsamer, um erst nach 5 Minuten seinen anfänglichen Wert erreicht zu haben.

Wiederum wurden Kontrollversuche mit einer Glasplatte ohne Belegung unter übrigens gleichen Verhältnissen angestellt. Das Resultat ist in Fig. 5 graphisch dargestellt. Die Gewichtsabnahme erreicht hier ihren größten Wert erst nach 6 Minuten und braucht 8 Minuten, um ihren anfänglichen Wert wieder anzunehmen.

Vergleicht man die Kurven der beiden letzten Versuche, findet man, daß sie denselben Verlauf zeigen, nämlich ein rasches Ansteigen, das sich allmählich einem gewissen Grenzwert nähert, wenn die Belichtung einige Minuten gedauert hat. Nachdem die

Belichtung beendigt ist, nimmt das Gewicht der Platte zu, und nach einigen Minuten hat die Platte ihr anfängliches Gewicht zurückgewonnen.

Aus diesen Versuchen kann man den Schluß ziehen, daß auch bei so niedrigen Drucken wie 0,001 mm Hg keine meßbare Bromabspaltung stattfindet, wenn eine Bromsilberschicht während 22 Minuten mit einer Nernstlampe aus 20 cm Entfernung beleuchtet wird, d. h. bei einer Belichtung von etwa 2000000 Meterkerzensekunden (die Gewichtsänderung beträgt weniger als 0,000001 mg pro qcm).

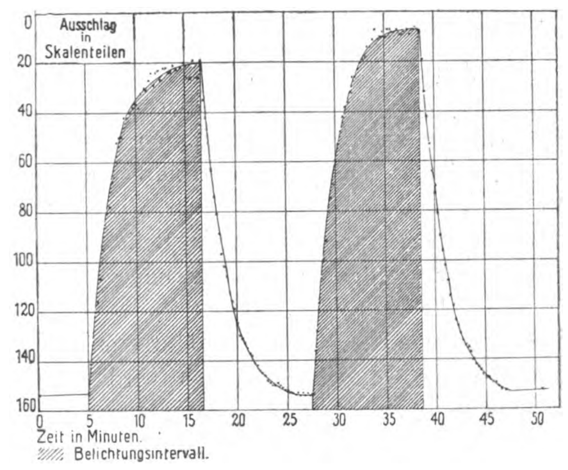


Fig. 5.

Damit fällt auch die Möglichkeit weg, durch Wägen im einzelnen dem Verlauf der Lichtreaktion bei der Belichtung des Bromsilbers folgen zu können.

E. Diskussion. Vergleich mit später erhaltenen Resultaten.

Die obenerwähnten Untersuchungen wurden im Jahre 1917 ausgeführt und sind noch nicht veröffentlicht worden. Ich hatte zuerst beabsichtigt, dieselben durch einige Nebenuntersuchungen zu ergänzen, aber aus gewissen Gründen mußte ich die Mikrowage für andere Zwecke benutzen. Da neulich ähnliche Untersuchungen in einer völlig anderen Weise von P. P. Koch und F. Schrader[1]) in Hamburg mit ähnlichen Ergebnissen ausgeführt sind, finde ich es

[1]) P. P. Koch u. F. Schrader, Zeitschr. f. Physik **6**. 127. 1921.

geboten, sie jetzt zu veröffentlichen. Die genannten Forscher untersuchten die Einwirkung der Beleuchtung auf Silberhalogenen in der Weise, daß kleine Körnchen der verschiedenen Silberhalogenide zwischen elektrisch geladenen Kondensatorplatten schwebten und dabei intensiv beleuchtet wurden. Aus den Resultaten geht hervor, daß die Massenveränderung, welche die Bromsilberkörner auch bei sehr intensiver Beleuchtung erleiden, außerordentlich gering ist, d. h. jene Forscher konnten gar keine Gewichtsabnahme feststellen. Zwar hatten W. Ehlers und P. P. Koch früher[1]) eine geringe Gewichtsabnahme beobachtet, aber dieser Abnahme wurden später[2]) Störungen zugeschrieben. Dies Ergebnis steht auch in bester Übereinstimmung mit dem meinigen, die mittels einer der empfindlichsten bisher konstruierten Mikrowagen erhalten sind.

Wie soll jetzt die mangelnde Übereinstimmung zwischen Volmers Resultat einerseits, dem meinigen und später Kochs und Schraders Resultat andererseits erklärt werden? Die letztgenannten Verfasser sind der Ansicht, daß Volmer sein Resultat erhielt, weil er im Vakuum mit hoher Belichtungsintensität arbeitete. Um dies festzustellen, haben sie neue Versuchsserien angefangen.

Betrachtet man indessen Volmers Untersuchungen und vergleicht sie mit den oben dargestellten, so wird man bald große Ähnlichkeit finden, nämlich, daß ich ebenso wie Volmer in der Tat eine Gewichtsabnahme der belichteten Bromsilberplatte erhielt. Diese Gewichtsabnahme war zwar bei 145 mm Druck ziemlich unbedeutend, aber bei dem niedrigsten Druck betrug sie etwa 100 Skalenteile. Betreffs der Bromsilberplatte wäre ja anzunehmen, daß die Gewichtsabnahme von der Bromabspaltung bei der Belichtung herrührte, und dann könnte die Gewichtszunahme keine andere Erklärung finden, als daß sie eine Folge der Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte wäre, und auf diese Weise deutet auch M. Volmer sein Resultat.

Ihm war es unmöglich, in jedem Augenblick den Ausschlag seiner Wage zu bestimmen, und daher konnte er kein vollständiges Bild der Reaktion bei der Belichtung geben. Dasselbe Ergebnis, das Volmer erhielt, hätte auch ich bei meinen Versuchen erhalten,

[1]) W. Ehlers und P. P. Koch, Zeitschr. f. Physik 3. 169. 1920.

[2]) P. P. Koch und F. Schrader, a. a. O. S. 131.

wenn im Laufe der Untersuchungen nur momentane Ablesungen ausgeführt wären. Aber dadurch, daß ich ununterbrochen bei dem Versuche — viermal in der Minute — den Ausschlag der Wage verfolgte, gelang es mir, die Ursache des resultierenden Ausschlages festzustellen. Auch lieferte der Kontrollversuch einen direkten Beleg dafür, daß ganz andere Ursachen als Bromabspaltung die beobachteten Ausschläge bewirkt hatten.

Diese müssen nämlich gänzlich auf thermische Wirkungen als Resultat der kräftigen Bestrahlung zurückgeführt werden. Erstens trat begreiflicherweise eine Erwärmung der Platte ein, die mit einem aufwärts gerichteten Luftstrom in der unmittelbaren Nähe der Platte verbunden war, und davon hing das in der ersten Versuchsserie erhaltene Resultat ab. Bei dem niedrigen Druck kamen auch durch die Bestrahlung hervorgerufene Radiometerwirkungen hinzu, welche mit den Luftströmungen den großen Ausschlag bewirkten. Auch die Einzelheiten des Ausschlages bei dem Maximum lassen sich dadurch sehr leicht erklären.

Vor kurzem — nach Eingang der Korrektur dieser Arbeit — hat J. E. Hartung[1]) eine Untersuchung veröffentlicht, wobei es ihm gelungen ist, durch stundenlange Belichtung einer Bromsilberschicht mit starkem Sonnenlicht eine Gewichtsabnahme zu erhalten. Die Platte mit dem Halogensilber war bei der Belichtung von einem Luftstrom umgeben. Mit feuchter und getrockneter Luft wurden dieselben Resultate erhalten. Auch im Vakuum wurde nach mehrtägiger Sonnenbelichtung eine beträchtliche Gewichtsabnahme beobachtet.

Hartung bemerkt, daß sein Resultat mit demjenigen von Ehlers und Koch teilweise übereinstimmt. Es war ihm nicht bekannt — wie oben bervorgehoben wurde (S. 174) —, daß die von Ehlers und Koch erhaltene Gewichtsabnahme Störungen zugeschrieben wurden. Die von Hartung erhaltenen Resultate stimmen nicht mit denjenigen von Koch und Schrader und auch nicht mit den meinigen überein.

Wovon diese mangelnde Übereinstimmung abhängt, ist sehr schwierig zu sagen. Um darüber entscheiden zu können, sind neue Untersuchungen angefangen.

---

[1]) J. E. Hartung, Journ. Chem. Soc. London **121**. 682. 1922; — Chem. Zentralbl. I. 8. 1923.



F. Zusammenfassung.

Wenn man demnach Volmers Resultat mit demjenigen von Koch und Schrader samt dem meinigen zusammenstellt, erkennt man leicht, daß Volmers Resultat bei der Belichtung der Bromsilberplatte von anderen Erscheinungen als Bromabspaltung abhängt. Volmers Erklärung ist daher unwahrscheinlich. Aus meinen Untersuchungen geht hervor, daß eine Vermehrung der Belichtungsintensität im Verhältnis 25 : 1 gleichzeitig mit einer Abnahme des die Bromsilberplatte umgebenden Druckes im Verhältnis 1 : 100000 den photochemischen Prozeß nicht merkbar beeinflußt, dessen Verlauf mit der empfindlichsten bisher konstruierten Mikrowage auch nicht verfolgt werden konnte.

Wenn man aus den oben angeführten Versuchen Folgerungen über die Natur des latenten Lichtbildes ziehen möchte, kann man nur sagen, daß sie eine Stütze jeder Auffassung bilden, die davon ausgeht daß bei der Belichtung der Bromsilberplatte unwägbare Veränderungen eintreten; sie stützen sowohl die Subhaloidtheorie, wenn man nur festhält, daß **stets** unwägbare Brommengen abgespalten werden[1], als auch die Strukturtheorie. Wenn doch unter sehr verschiedenen Verhältnissen keine Bromabspaltung auch mit den empfindlichsten Methoden festgestellt werden kann, verliert die Subhaloidtheorie und gewinnt die Strukturtheorie an Wahrscheinlichkeit. Dies steht auch in guter Übereinstimmung mit den neueren Ansichten über den Molekül- und Atombau, die auf das Rutherford-Bohrsche Atommodell gegründet sind.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Dem vorigen Vorsteher des Instituts, Herrn Prof. Carl Benedicks, möchte ich hier für viele Ratschläge und Anweisungen während der Arbeit meinen herzlichsten Dank sagen.

Herr Professor H. E. Riesenfeld hat die Liebenswürdigkeit gehabt, das Manuskript durchzusehen.

[1]) Eder, a. a. O. S. 277.

Stockholm, Physik. Institut der Universität, Dezember 1922.

(Eingegangen am 27. Januar 1923.)

Versuche zur Anwendung strenger Selektivfilter bei spektralphotometrischen Untersuchungen.

Von

Adolf Hnatek (Wien).

Mit 5 Figuren im Text.

IV. Die Abhängigkeit des Exponenten p im Schwarzschildschen Schwärzungsgesetz von der Wellenlänge.

Aus verschiedenen Untersuchungen, insbesonders auf stellarphotometrischem Gebiet ist immer deutlicher hervorgegangen, daß das Schwärzungsgesetz photographischer Platten eine merkliche Abhängigkeit von der Wellenlänge besitzt, daß also auch in der Photographie eine Art Purkinjephänomen existiert, welches bei photometrischen Arbeiten mit Hilfe der photographischen Platte zu entsprechenden Vorsichtsmaßregeln nötigt. Während nun aber beim menschlichen Auge überhaupt nur die gegebene Intensität des Lichtes in Frage kommt, tritt in der Photographie eine Abhängigkeit der erzielten Schwärzung von zwei Faktoren, der Helligkeit J und der Expositionszeit t auf, die beide in ihrer Wirkung nahe gleichwertig sind, so daß bekanntlich in vielen Fällen, wo es nur auf eine erste, gute Annäherung ankommt, z. B. in der gewöhnlichen photographischen Praxis, ohne weiteres das ganz einfache Reziprozitätsgesetz $S = J \cdot t$ als gültig angenommen werden kann. Aus der Abhängigkeit der Schwärzung von zwei nahe gleichwertigen Faktoren J und t folgt aber, daß ein photographischer Purkinjeeffekt ebensowohl in J, als auch in t, oder gar in beiden zugleich begründet sein kann, d. h. die durch die reine Intensitätsskala gegebene Gradation einer Platte und ebenso auch die lediglich durch Variation der Expositionszeit bei festgehaltener Helligkeit erhaltenen Schwärzungen der reinen Zeitskala können irgendwie von der Farbe des verwendeten Lichtes abhängig sein. Eine Untersuchung der hier obwaltenden Umstände hat daher beide Möglichkeiten zu berücksichtigen.



Nur in dem einen Falle, wo das einfache Reziprozitätsgesetz untergelegt wird — F. E. Ross (1) hat bei seinen vor kurzem veröffentlichten Versuchen über den photographischen Purkinjeeffekt diesen Vorgang befolgt — fällt die Notwendigkeit einer getrennten Behandlung von Zeit- und Intensitätsskala weg; denn da hier vorweg die Annahme gemacht wird, daß gleiche der Platte zugeführte Lichtmengen, also gleiche Produkte $J \cdot t$ die gleichen Schwärzungen liefern, daß also stets ein in einem bestimmten Maß verkleinertes J durch ein in demselben Maß vergrößertes t ersetzt werden kann und umgekehrt, treffen sich notwendigerweise Zeit- und Intensitätsskala in einer einzigen Schwärzungskurve, deren Steigung

$$\frac{\Delta S}{\Delta \log (J \cdot t)}$$

auf ihre Abhängigkeit von λ zu untersuchen ist.

Daß die Steigung der Schwärzungen in der reinen Intensitätsskala, also die Gradation einer Platte von der Farbe des verwendeten Lichtes abhängig ist, habe ich bereits in zwei früheren Arbeiten (2) nachweisen können, es bleibt also hier nur noch der Einfluß der Färbung des Lichtes auf die Schwärzungen der reinen Zeitskala zu untersuchen, oder, wieder unter Zugrundelegung des Schwarzschildschen Schwärzungsgesetzes $S = J \cdot t^p$, welches ja bekanntlich über einen Bereich von etwa fünf Größenklassen oder einen Sprung in der Helligkeit vom einfachen auf das Hundertfache hin noch fast genau gilt, zu prüfen, ob sich der Wert von p ändert, wenn die Farbe des zur Belichtung verwendeten Lichtes variiert wird.

Was die Anlage der bezüglichen Versuche betrifft, die im folgenden besprochen werden sollen, so sei folgendes erwähnt. Alle Aufnahmen erfolgten wieder wie in den früheren Arbeiten an einem Röhrenphotometer. Die Photometerbüchse hatte sieben Röhren mit Löchern, deren Größen die Beleuchtungsintensitäten:

Loch 1	$J =$ 1,00		Loch 5	$J =$ 4,55
2	1,57		6	6,60
3	2,15		7	11,44
4	3,10			

ergaben, so daß der Sprung von Loch zu Loch einer Helligkeitsänderung von etwa $0,4^{mag}$ entsprach.

Die Röhren waren auf einer Zylinderfläche angeordnet, so daß die zu einer Aufnahme gehörigen sieben geschwärzten Feldchen

auf einem Kreis zu liegen kamen. Auf Filmstreifen, die in einer am hinteren Ende der Photometerbüchse aufschiebbaren, mit Samt gefütterten Schlittenführung von Aufnahme zu Aufnahme vor der Lochplatte ein Stückchen weiter gezogen wurden, konnten bei entsprechender Stellung der Photometerbüchse bis zu 14 und mehr nebeneinander liegende Aufnahmen mit durch möglichst große Zwischenräume getrennten Schwärzungsfeldchen ausgeführt werden. Vorne hatte die Photometerbüchse einen kleinen Anbau zur Aufnahme der Selektivfilter und die Beleuchtung wurde durch eine rein weiße, matte Papierfläche besorgt, die durch zwei 50 kerzige Metallfadenlampen von zwei Seiten her gleichmäßig und reflexfrei beleuchtet war.

Für die Aufnahmen kam natürlich eigentlich nur panchromatisches Material in Betracht. Solches stand von einer größeren Versuchsreihe her, die der sparsamsten Art der panchromatischen Sensibilisierung mit Pinacyanol und Pinaverdol gewidmet war, in ziemlich reichlichem Maße zur Verfügung. Allerdings war dasselbe schon etwa $^3/_4$ Jahre alt und einzelne Reste neigten daher bereits zur Schleierbildung, immerhin gelang es jedoch, aus einer größeren Reihe von Aufnahmen fünf vollkommen schleierfrei gebliebene Streifen zu erhalten. Zur Ergänzung dieser Aufnahmen 1—5 auf panchromatischen Emulsionen wurden dann noch drei weitere Aufnahmeserien unter Verwendung nicht sensibilisierten Materiales von ganz schwacher orthochromatischer Wirkung angeschlossen. In allen Fällen erfolgte die Entwickelung mit Metolhydrochinonsoda, unter Verwendung eines Phenosafraninvorbades für die panchromatischen Streifchen. Alle Emulsionen hatten in nichtsensibilisiertem Zustand eine Empfindlichkeit von 17—18° Sch.

Die Zusammensetzung der verwendeten Selektivfilter, deren Durchlässigkeitsbereich und mittlere effektive Wellenlänge ist der folgenden Tafel zu entnehmen.

Filter	Zusammensetzung (Farbdichte nach Hübl in Gramm p. 1 qm)	Durchlässigkeit	Mittleres λ in A.-E.
A	Uranin N 0,6 + Viktoriablau 1,0	4000—4750	4400
B	Lichtgrün S 1,5 + Irisviolett extra 0,5	4400—5250	4800
C	Tartrazin 2,0 + Patentblau A 3,0	5000—5600	5300
D	Mandarin G extra 1,5 + Lichtgrün S 2,0	5400—6000	5700
E	Echtrot D 2,0 + Tartrazin 2,0 + Naphtolgrün 1,0	5900—6600	6350
F	Neucoccin 4,0 + Irisviolett extra 1,0	6200—R	6600

Echtrot D, Uranin, Tartrazin, Naphtolgrün, Patentblau und Viktoriablau stammten von den Höchster Farbwerken, Lichtgrün S und Irisviolett extra von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen und Neucoccin sowie Mandarin 9 extra von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Die Bestimmung von p erfolgte mit Rücksicht auf die Form des Schwarzschildschen Schwärzungsgesetzes $S = J \cdot t^p$ oder $\log S = \log J + p \log t$ in der Weise, daß auf zwei mit verschiedenen Expositionszeiten am Röhrenphotometer gewonnenen Schwärzungsskalen die den Stellen gleicher Schwärzung zugehörigen Intensitäten ermittelt wurden; man hat dann einfach:

$$p = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log t_1 - \log t_2}.$$

Da die weitere Absicht bestand, die Bestimmung von p zur Kontrolle stets an zwei verschiedenen Schwärzungen, die den Schwärzungsziffern 10 und 16 der Vergleichsskala entsprachen, vorzunehmen, waren die beiden Expositionszeiten mit Rücksicht auf die Farbenempfindlichkeit der verwendeten Emulsionen und den Schwarzgehalt der Filter so gegeneinander abzustimmen, daß diese beiden Schwärzungen auf den einzelnen Aufnahmen aus den beiden mit dem gleichen Filter erhaltenen Schwärzungsskalen sicher zu ermitteln waren. Die folgende Tafel gibt die bezüglichen Daten nebst einer genaueren fabriksmäßigen Bezeichnung des verwendeten Filmmateriales.

Streifen	Empfindlichkeit	Emulsionswert	Expositionszeiten						
			Filter						Ohne Filter
			A	B	C	D	E	F	
			Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Sek.
1—5	Panchrom.	Agfa-*K*	2, 4	1, 2	2, 5	1,5, 4	2, 4	1, 2	7, 14
6	schwach orthochrom.	Agfa-Spezial	2, 4	1, 2	—	—			7, 14
7	schwach orthochrom.	„ „	2, 4	1, 2	5, 10	5, 10			7, 14
8	schwach orthochrom.	Agfa-*K*	2, 4	1, 2	5, 10	5, 10			10, 20

Mit Übergehung der durch die Schwärzungsmessung gewonnenen Zwischendaten, seien nun im folgenden sofort die für die oben angegebenen Schwärzungsstärken $S = 10$ und $S = 16$ erhaltenen Werte p_{10} und p_{16} zugleich mit dem Mittel p_m aus diesen beiden Bestimmungen zusammengestellt:

Aufnahmen auf panchromatischen Emulsionen

Filter	Nr. 1			Nr. 2			Nr. 3			Nr. 4			Nr. 5		
	p_{10}	p_{16}	p_m	p_{10}	p_{16}	p_m	p_{10}	p_{16}	p_m	p_{10}	p_{16}	p_m	p_{10}	p_{16}	p_m
A	0,77	0,77	0,77	0,73	0,73	0,73	0,77	0,73	0,75	0,77	0,73	0,75	0,77	0,73	0,75
B	0,83	0,80	0,81	0,80	0,80	0,80	0,80	0,83	0,81	0,80	0,80	0,80	0,78	0,80	0,79
C	0,85	0,85	0,85	0,85	0,82	0,84	0,85	0,80	0,83	0,80	0,85	0,83	0,85	0,84	0,84
D	0,88	0,88	0,88	0,83	0,88	0,86	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,87	0,86
E	0,83	0,87	0,85	0,87	0,83	0,85	0,87	0,87	0,87	0,83	0,83	0,83	0,85	0,83	0,84
F	0,77	0,83	0,80	0,80	0,77	0,79	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Mittel a. allen Filtern			0,83			0,81			0,82			0,81			0,81
Ohne Filter	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,80	0,81	0,80	0,83	0,81

Aufnahmen auf schwach orthochromatischen Emulsionen

Filter	Nr. 6			Nr. 7			Nr. 8		
	p_{10}	p_{16}	p_m	p_{10}	p_{16}	p_m	p_{10}	p_{16}	p_m
A	0,90	0,90	0,90	0,90	0,93	0,91	0,90	0,90	0,90
B	0,97	0,93	0,95	0,97	0,93	0,95	0,93	0,93	0,93
C				0,77	0,77	0.77	0,80	0,80	0,80
D				0,73	0,70	0,71	0,67	0,73	0,70
Mittel aus allen Filtern						0,83			0,83
Ohne Filter	0,86	0,83	0,84	0,83	0,80	0,82	0,83	0,83	0,83

Aus den Zahlen dieser Tabellen ergibt sich ohne weiteres:

1. Der Wert der Exponenten p im Schwarzschildschen Schwärzungsgesetz ist von der Wellenlänge stark abhängig.

Vergleicht man die zusammengehörigen p_{10}- und p_{16}-Werte, so zeigt sich, daß sie sich stets nur um offenbare Rechengrößen voneinander entfernen, daß also innerhalb des verwendeten Schwärzungsbereiches die Schwärzung selbst auf den p-Wert ohne Einfluß geblieben ist. Man hat also:

2. Der bei einer bestimmten Wellenlänge geltende Wert des Exponenten p ist von der Schwärzung unabhängig.

Stellt man wieder die Mittelwerte aus allen über die einzelnen Wellenlängenbereiche gewonnenen p-Größen den aus den Aufnahmen ohne Filter erhaltenen Zahlen gegenüber, so ergibt sich aus deren praktischer Gleichheit:

3. Der unter Verwendung weißen Lichtes erhaltene p-Wert ist das arithmetische Mittel aus allen an den einzelnen Wellenlängen wirkenden p-Werten.

Hier mußte natürlich die Aufnahmeserie Nr. 6 ausgeschlossen werden, da sie wegen zu geringer Expositionszeiten für die Filter C und D nicht bis an die Grenze der Orthochromasie gedrungen ist.

Vergleicht man die p_m-Werte der verschiedenen Aufnahmen auf panchromatischer Emulsion und auf orthochromatischem Materiale, beide Reihen natürlich getrennt genommen, filterweise miteinander, so erkennt man, daß sie sich nur um kleine, unter den Begriff der Schätzungsfehler zu ordnende Größen voneinander unterscheiden, daß also das Verhalten der verschiedenen Streifen praktisch das gleiche war. Es erscheint sonach zulässig, für die beiden Reihen der Aufnahmen auf panchromatischem und orthochromatischem Material Gesamtmittel zu bilden. Man erhält so folgende Schlußwerte:

Filter	Mittl. λ in A.-E.	Panchromatische Emulsionen	Orthochromatische Emulsionen
A	4400	p = 0,750	p = 0,903
B	4800	0,802	0,950
C	5300	0,838	0,785
D	5700	0,860	0,715
E	6350	0,848	—
F	6600	0,798	—
Mittel aus allen Filtern		0,816	0,838
Ohne Filter		0,822	0,830

Die Gleichheit des aus allen Filtern genommenen Mittelwertes mit dem aus der Aufnahme ohne Filter errechneten Wert tritt hier vielleicht noch deutlicher hervor als früher. Trägt man die Zahlen dieser Zusammenstellung als Ordinaten über der Wellenlänge als Abszisse auf, so erhält man die Kurvenzüge der nebenstehenden Fig. 1. Mit Rücksicht darauf, daß die Orthochromasie des bei den Aufnahmeserien 6—8 verwendeten Materials eine nur geringe war, konnte aus Kurve I, die sich auf diese Aufnahmen bezieht, vielleicht der Schluß gezogen werden, daß der p-Wert bei den zur Prüfung gelangten Emulsionen ein Maximum erreicht hat an der wellenlängenmäßigen Stelle größter mittlerer Plattenempfindlichkeit und daß er von dort nach beiden Seiten hin, also gegen die längeren

und kürzeren Wellen wieder abfällt. Beim panchromatischen Materiale hatte sich mit Dreifarbenfiltern ungefähr gleichen Schwarzgehaltes und für eine Beleuchtung durch weißes von zwei 50-kerzigen Metallfadenlampen reflexfrei erhelltes Papier ein mittleres Verhältnis der zur Erzielung gleicher Schwärzungen nötigen Expositionszeiten Blau : Grün : Rot = 1 : 0,9 : 0,3 ergeben. Für die verwendete Lichtquelle scheint also beim panchromatischen Material die Stelle größter mittlerer Empfindlichkeit im orangefarbigen Teil des Spektrums bei etwa λ 6000 zu liegen. Der aus Kurve I soeben gezogene Schluß, daß p_λ an der Stelle größter mittlerer Plattenempfindlich-

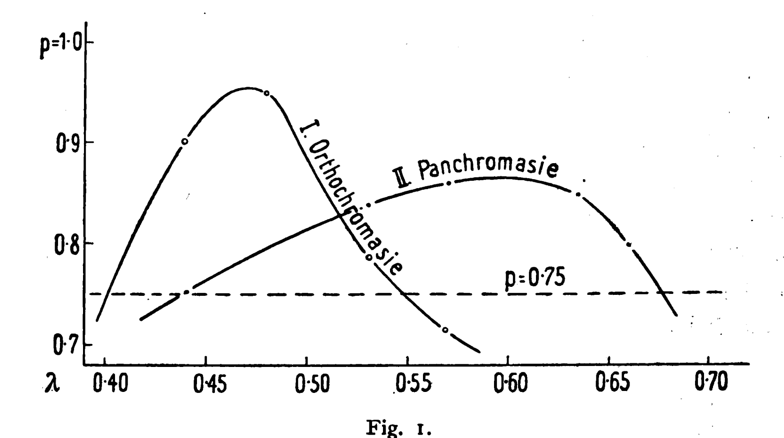


Fig. 1.
Abhängigkeit des p-Wertes von λ.

keit einen Maximalwert erreiche, scheint sich also in Kurve II auch für die Aufnahmen auf panchromatisch sensibilisierter Emulsion zu bestätigen. Der Vergleich beider Kurvenzüge sagt, daß der p-Wert im allgemeinen durch die Sensibilisierung gedrückt wurde; es erweckt da fast den Eindruck, als wäre diese Tieferlegung dadurch erfolgt, daß sich Kurve I dehnen mußte, um das durch die Sensibilisierung erweiterte Empfindlichkeitsgebiet überdecken zu können. Zieht man, um zu einer genaueren Fassung der hier obwaltenden Umstände zu gelangen, etwa bei $p = 0{,}75$ eine Parallele zur Abszissenachse, so wird diese letztere sowohl von Kurve I als auch von Kurve II bei Wellenlängen geschnitten, wo die Empfindlichkeit der untersuchten Emulsionen praktisch zur Null geworden war. Durch graphische Integration der zwischen dieser Parallelen zur Abszissenachse und den beiden Kurven eingeschlossenen Flächen überzeugt man sich nun leicht, daß diese Flächen gleich sind. Nennt

man die Grenzen der Empfindlichkeit einer Emulsion in dem jeweiligen Zustande, ob sensibilisiert oder nicht sensibilisiert, in welchem sie verwendet wird, λ_1 und λ_2, so hat man also mit Rücksicht auf die Farbe des Lichtes:

4. Für eine bestimmte Emulsion ist stets

$$\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} p_\lambda \, d\lambda = \text{const.},$$

gleichgültig, ob man den zwischen λ_1 und λ_2 gelegenen Empfindlichkeitsbereich durch Sensibilisation mehr oder weniger oder gar nicht erweitert.

Bekanntlich ist nach Schwarzschild (4) p der Gewinn an Größenklassen, der durch eine Steigerung der Expositionszeit auf das $2\,^1/_2$ fache erzielt werden kann. Da p bei Schwarzschild als Plattenkonstante auftritt, ist bei ihm also auch der Gewinn an Größenklassen zwischen allen möglichen Expositionszeiten und ihrem $2\,^1/_2$ fachen unveränderlich. Hält man sich die hier gefundene Veränderlichkeit von p nach der Wellenlänge vor Augen, so würde für diesen Gewinn an Größenklassen nunmehr folgender Satz zu gelten haben:

5. Der Gewinn an Sterngrößenklassen, der bei einer Steigerung der Belichtungszeit auf das $2\,^1/_2$ fache erzielt werden kann, ist zwischen allen möglichen Expositionszeiten t und ihren zugehörigen Steigerungen $2,5 \times t$ für verschiedene Lichtquellen nur dann gleich, wenn diese Lichtquellen (Sterne) die gleiche spektrale Strahlung besitzen.

Die Veränderlichkeit des Exponenten p mit der Wellenlänge ist insbesonders für die astrophotographischen Arbeitsmethoden von Bedeutung, wo es sich ja fast stets um Helligkeitsbestimmung von Sternen verschiedener Temperatur, also verschiedener spektraler Strahlung handelt, für welche eine Gleichheit des für den ganzen Empfindlichkeitsbereich der Platte geltenden mittleren p-Wertes nicht mehr vorausgesetzt werden darf. Gehören aber zu zwei verschiedenen Sternen auch verschiedene mittlere p-Werte, so ist klar, daß diese beiden Sterne, die bei einer bestimmten Expositionszeit vielleicht gleiche Schwärzungen liefern und demnach als photographisch gleich hell geschätzt werden, bei einer Änderung der Expositionszeit verschieden geschwärzte Bilder, also auch verschiedene photographische Helligkeit ergeben müssen. Unter ver-



einfachenden Annahmen läßt sich ein Zahlenbeispiel konstruieren und durchrechnen, welches diese Verhältnisse deutlicher macht und gleichzeitig gestattet, den Fehler, der hier entstehen kann, seiner Größe nach abzuschätzen.

Es seien zu dem Zweck zwei Sterne vorausgesetzt, ein A-Stern mit einer effektiven Temperatur von 11000^0 und ein K-Stern von 2700^0 effektiver Temperatur. Beide Sterne seien gleich hell und ihre Helligkeit sei, in irgendeinem Maß gemessen, $J = 10$. Bei einer bestimmten Expositionszeit $t_1 = 1$ sollen die beiden Sterne auf dem hier untersuchten schwach orthochromatischen Materiale gleiche Schwärzungen $S_1 = 10$ liefern. Die Schwärzungen sollen dabei mit einer Schwärzungsskala gemessen werden, die durch sukzessive Aufnahmen eines beleuchteten Feldchens mit Expositionszeiten gewonnen wurde, die nach dem Gesetz

$$t = 1^{\text{sec}} \times 1{,}3^k, \quad k = 0,\ 1,\ 2,\ 3\ \ldots$$

wachsen. Zunächst sei versucht, für die beiden Sterne ihre mittleren p-Werte zu ermitteln. Da sich die Gesamtschwärzung offenbar aus den Teilschwärzungen summiert, welche durch die bei den einzelnen Wellenlängen herrschenden spektralen Intensitäten J_λ bewirkt werden, ist anzunehmen, daß das für einen bestimmten Strahler geltende mittlere p etwa aus der Form

$$\left(\frac{\sum J_\lambda p_\lambda}{\sum J_\lambda}\right)_{\lambda_2}^{\lambda_1}$$

ermittelt werden kann. Nimmt man für die J_λ die von Hertzsprung (3) seinerzeit berechneten Werte, so erhält man

$$\text{für den } A\text{-Stern } p_A = 0{,}85,$$
$$\text{für den } K\text{-Stern } p_K = 0{,}83.$$

Nun sei die Expositionszeit vervierfacht, also $t_2 = 4\,t_1 = 4$. Die Schwärzungen werden nun

$$\text{für den } A\text{-Stern } S_{2,A} = 32{,}5,$$
$$\text{für den } K\text{-Stern } S_{2,K} = 31{,}6.$$

Der bei einer Expositionszeit $t_1 = 1$ mit dem A-Stern photographisch gleich helle K-Stern erscheint also nun bei der Expositionszeit $t_2 = 4$ schwächer. Nach dem Reziprozitätsgesetz würde der Sprung von einer Schwärzungsziffer der Vergleichsskala zur nächsten einem Helligkeitssprung von etwa $0{,}3^{\text{mag}}$ entsprechen. Da die Schwärzungsdifferenz zwischen den Bildern der beiden Sterne

bei vervierfachter Expositionszeit fast genau eine Skalenziffer erreicht hat, wird der K-Stern also auf der zweiten Aufnahme um rund 0,3 Größenklassen zu schwach geschätzt werden.

Es ist übrigens möglich, die Veränderlichkeit von p mit der Wellenlänge aus vorhandenen stellaren Aufnahmen nachzuweisen und dabei gleichzeitig das verschiedene Verhalten verschiedener Emulsionen zu zeigen. Zu dem Zweck seien die vier Plejadenplatten herangezogen, die Schwarzschild (4) gelegentlich seiner Untersuchungen zum Schwärzungsgesetz in extenso behandelt hat und deren jede 4—6 Aufnahmen mit verschiedenen Expositionszeiten enthält. In der folgenden Tafel seien die Sterne zunächst nach effektiven Wellenlängen geordnet, wobei die Werte für diese letzteren, sowie die Helligkeiten der Sterne nach Hertzsprung (5) angenommen worden sind. In der Tafel sind weiter die Schwärzungsdifferenzen zwischen zwei Aufnahmen verschiedener Exposition gegeben, wie sie aus den von Schwarzschild a. a. O. publizierten Schwärzungsziffern gebildet werden konnten. Daß der Gang dieser Schwärzungsdifferenzen mit der effektiven Wellenlänge nicht allzu deutlich sein werde, war von vornherein anzunehmen, da die Plejadensterne ja durchwegs ziemlich gleichen spektralen Charakter (B- und A-Typus) aufweisen und daher keine großen Unterschiede in den effektiven Wellenlängen zeigen. Tatsächlich schwanken die Werte dieser effektiven Wellenlängen für die benutzbaren Sterne innerhalb der nur eng gezogenen Grenzen von λ 4104 und λ 4165. Unter solchen Umständen mußte getrachtet werden, Aufnahmen miteinander in Vergleich zu bringen, bei denen der aus der Wirkung des mit der Wellenlänge veränderlichen p-Wertes entstehende Unterschied durch große Verschiedenheit der Expositionszeiten möglichst vergrößert wurde. Und auch da ist der Gang der Schwärzungsdifferenzen mit λ, wie die in der auf der nächsten Seite folgenden Tafel gegebenen Werte zeigen, wegen der geringen Farbenunterschiede der Sterne noch durchaus nicht groß, so daß es begreiflich erscheint, wenn Schwarzschild diese Differenzen zu einer Zeit, wo die Methoden der Bestimmung von Farbenäquivalenten und effektiven Wellenlängen noch nicht gegeben waren, überhaupt für konstant hielt.

Trägt man die Schwärzungsdifferenzen dieser Tafel als Ordinaten über der effektiven Wellenlänge als Abszisse auf, so erhält man die graphischen Darstellungen Fig. 2. Darnach zeigen wohl die Platten 1 und 3 einen ziemlich deutlichen Abfall der Schwärzungs-

Stern nach Bessel	mag.	Spektral-typus	$\lambda_{eff.}$ in A.-E.	Schwärzungsdifferenz			
				Platte 1 8 Min.–30 Sek.	Platte 2 405 S.—15 S.	Platte 3 12 M. 9 S.–81 S.	Platte 4 75 Min.–5 Min.
34	6,33	B_8	4104	10,2	8,4	—	10,2
l	6,61	B_9	4110	10,0	8,6	9,2	10,5
12	7,02	B_9	4114	9,5	9,0	8,7	10,5
32	6,76	B_9	4120	9,5	9,5	8,1	10,4
24	7,06	B_9	4122	9,6	9,3	8,5	10,7
38	6,97	B_9	4123	9,3	9,6	8,3	11,1
22	7,43	B_9	4125	9,4	9,0	8,4	10,4
p	6,59		4127	9,8	9,0	8,8	9,7
19	7,20	A_0	4128	9,8	9,2	8,0	10,9
37	7,77	A_0	4128	—	—	8,0	—
4	7,45	B_9	4133	9,2	8,9	7,3	10,0
29	7,27	A_0	4135	9,0	9,1	8,1	10,8
10	7,61	A_0	4139	—	—	7,9	9,9
23	8,07	A_0	4141	—	—	8,0	—
31	7,77	A_0	4142	—	—	8,0	—
39	7,75	A_2	4143	—	—	8,1	9,9
s	7,11	F_0	4148	9,5	9,2	8,5	11,1
20	8,04	A_0	4152	—	—	8,3	—
17	7,77	F_5	4165	—	—	8,0	—

differenz mit λ_{eff}, während Platte 2 das gegenteilige Verhalten eines Anstieges der Schwärzungsdifferenz erkennen läßt, und bei Platte 4 ist anscheinend ein Zusammenhang von ΔS und λ_{eff} überhaupt

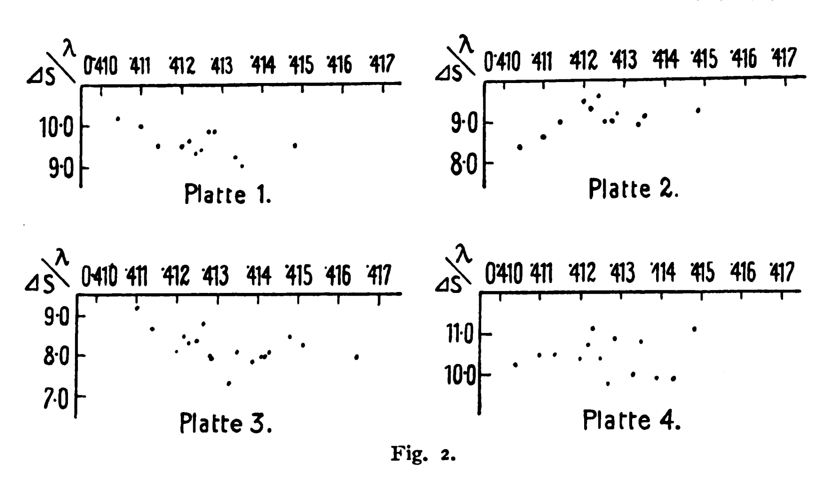


Fig. 2.

nicht nachweisbar. Nun läßt sich nicht leugnen, daß die hier verwendeten Sterne in der Reihe der effektiven Wellenlängen auch einen gewissen Gang in der Helligkeit aufweisen; es wäre somit

nicht unmöglich, daß der in den Darstellungen Fig. 2 erkennbare Gang von ΔS mit λ_{eff} durch einen gleichzeitigen Helligkeitsabfall verursacht worden ist. Trägt man also die ΔS-Werte über der Größenklasse als Abszisse auf, so erhält man nun die Skizzen in

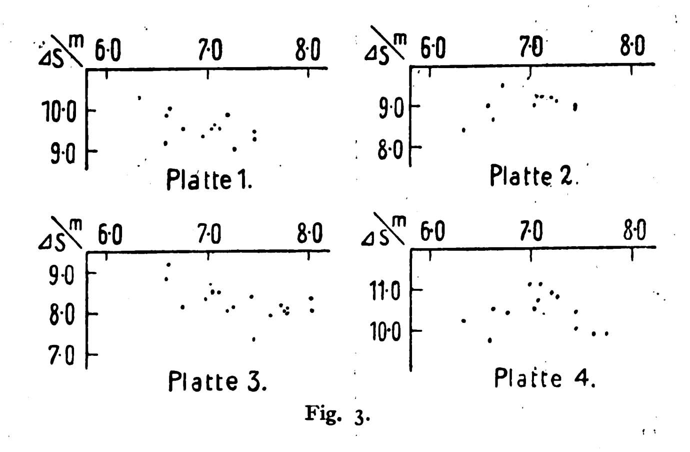


Fig. 3.

Fig. 3, welche in der völligen Gleichheit des Verhaltens mit den Darstellungen Fig. 2 zunächst eine Rechtfertigung der eben ausgesprochenen Vermutung bringen. Eine Abhängigkeit der Gradation von der Helligkeit ist also in den Schwärzungsdifferenzen obiger Tafel mit enthalten, insbesonders die Platten 1—3 haben mit ziem-

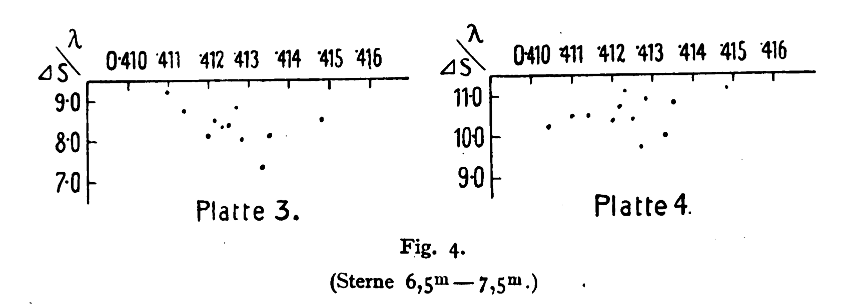


Fig. 4.
(Sterne $6{,}5^m$—$7{,}5^m$.)

lich „kurzer Gradation" gearbeitet. Um von diesem Einfluß der Helligkeit loszukommen, wird man am besten die Sterne in einzelne Gruppen bestimmter wenig verschiedener Helligkeiten zusammenfassen. Das ist in den Darstellungen Fig. 4, welche die Sterne $6{,}5^m$—$7{,}5^m$ allein verwenden und in Fig. 5 für die Sterne $7{,}0^m$—$8{,}0^m$ bei denjenigen Platten geschehen, wo bei einer solchen Teilung noch genügend viele Sterne übrig blieben. Beide Ab-

bildungen zeigen trotz des stark eingeschränkten Helligkeitsbereiches den gleichen Gang nach der effektiven Wellenlänge wie Fig. 2, und zwar in gleichem Sinn und in gleicher Stärke. Speziell mit Rücksicht auf den letzteren Umstand ist also eine Abhängigkeit der Schwärzungsdifferenz, also des p-Wertes von λ_{eff} in den Schwarzschildschen Plejadenaufnahmen zweifellos vorhanden.

Kaum unerwartet kommt das verschiedene Verhalten der verschiedenen Platten: Die eine zeigt eine Abhängigkeit des p-Wertes von der effektiven Wellenlänge in dem einen, die andere wieder im andern Sinne, und, wie damit nur natürlich, es ist auch eine Platte vorhanden, die einen Gang von p nach λ überhaupt nicht

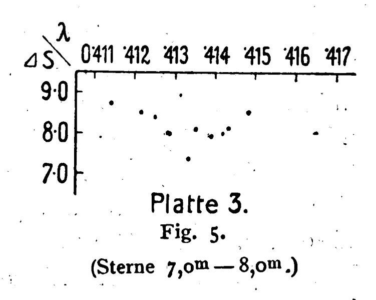


Fig. 5.

(Sterne 7,0m — 8,0m.)

erkennen läßt, für die als p tatsächlich praktisch als universell geltende Plattenkonstante aufgefaßt werden dürfte. Unter solchen Umständen gelten natürlich einige der obigen Sätze 1—5 streng nur in Rücksicht auf das hier zur Untersuchung gekommene Negativmaterial, bei Untersuchung anderer Emulsionen können insbesonders die Sätze 1 und 5 eine entsprechende Modifikation verlangen.

Angesichts der so überaus komplizierten Wirkungsweise photographischer Platten fragt es sich da, wie denn unter solchen Umständen überhaupt eine strenge photographische Photometrie möglich ist. Diese Frage sei hier unter Voraussetzung der in der stellaren Photometrie gegebenen Verhältnisse noch kurz behandelt.

Die seit Mitte des vorigen Jahrhunderts mehrfach vorgenommenen strengen Prüfungen des Größenklassenintervalls haben schließlich zur konventionellen Festsetzung des Zusammenhanges zwischen Helligkeit J und Größenklasse m in der Form $m = -2{,}5 \log J$ oder $J = 2{,}512^{-m}$ geführt. Der Schritt um eine volle Größenklasse vorwärts entspricht danach also stets einer Schwächung der Helligkeit im Verhältnis 2,512 : 1. In der visuellen Photometrie, wo der seiner

Helligkeit nach zu messende Stern meist auf Gleichheit mit einem künstlichen, irgendwie meßbar veränderlichen Stern geprüft wird, bleibt dieser Schritt um eine Größenklasse natürlich für alle Sterne verschiedener Spektraltypen derselbe und stets dieser Beziehung zwischen J und m unterworfen. Die Größenklassenskalen der weißen, gelben und roten Sterne sind also einander völlig gleich. Anders in der photographischen Photometrie. Hat man hier eine Helligkeitsfolge von *A*-Sternen, also weißen Sternen zur Festlegung der Abhängigkeit von Schwärzung und Helligkeit neben der eigentlichen stellaren Aufnahme auf derselben Platte mit aufgenommen, oder kopiert man auf die Platte die Helligkeitsskala irgendeines Photometers, z. B. des Röhrenphotometers, dessen Lichtquelle auf die Farbe der *A*-Sterne sorgfältig abgestimmt worden ist, so wird bei der Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge zunächst zweifellos, daß die mit einer solchen für weiße Sterne geltenden Schwärzungsfolge ermittelten Helligkeiten farbiger Sterne trotz Einhaltens des Postulates gleicher Expositionszeiten für Skalen- und stellare Aufnahme eine Größenklassenreihe ergeben werden, die gegen die Folge absoluter, dem Gesetz $m = -2{,}5 \log J$ gehorchender Größenklassen je nach der Wirkungsweise der betreffenden Platte eine Kürzung oder Dehnung aufweisen wird. Richtigerweise müßte also auf jeder Platte für jede Schar von Sternen, denen eine bestimmte mehr oder weniger eng begrenzte Gruppe effektiver Wellenlängen zukommt, eine eigene Schwärzungsskala vorhanden sein, die entweder mit einer Photometerlichtquelle, deren λ_{eff} dieser Gruppe effektiver Wellenlängen der stellaren Objekte entspricht, oder durch Aufnahme von Helligkeitsfolgen spektral gleichgearteter Sterne hergestellt worden ist. Vielleicht wird man in der Praxis mit drei solchen Skalen auskommen können, deren eine nur für die weißen Sterne zu benutzen wäre, während die beiden anderen die absolute Größenklassenfolge für die gelben und roten Sterne liefern würden.

Hat man auf diese Weise die Größenklassenreihen der photographischen Helligkeiten aller Sterne der verschiedenen Spektraltypen auf die absolute Größenklassenfolge zurückgeführt, so bleibt noch der Fehler zu berücksichtigen, der durch die Abhängigkeit des Exponenten p von der Wellenlänge verursacht wird und der nach dem früheren daraus entsteht, daß die Differenz der von zwei verschiedenfarbigen Sternen gelieferten Schwärzungen durch die Expositionsdauer beeinflußt wird, daß also das photographisch er-

mittelte Helligkeitsverhältnis solcher Sterne mit der Expositionszeit und auch von Platte zu Platte ein wenig variiert. Streng genommen wären danach je zwei verschiedene Aufnahmen derselben Sterne überhaupt nicht miteinander exakt vergleichbar.

Nun ist aber leicht einzusehen, daß sich die Wirkung des mit der Wellenlänge veränderlichen p-Wertes in dem Falle, wo zur Ermittelung der Helligkeiten die eben vorgeschlagenen, verschiedenen Schwärzungsskalen für die einzelnen Farbengruppen farbiger Sterne verwendet worden sind, nur mehr darauf erstrecken kann, daß durch sie die Nullpunkte auf diesen Skalen, also die Anfangspunkte der Größenklassenreihen für die Sterne verschiedener Spektraltypen von Platte zu Platte und von Aufnahme zu Aufnahme gegeneinander um geringe Beträge verschoben werden. Fixiert man diese Nullpunkte irgendwie, so wird dadurch auch der durch das veränderliche p beigebrachte Fehler eliminiert.

Es wird also genügen, aus einer größeren Anzahl photographischer Bestimmungen der Helligkeiten farbiger Sterne mittlere photographische Größen einzelner stellarer Objekte abzuleiten und durch Konvention festzulegen. Bei der Größenbildung spektral gleich oder wenigstens ähnlich gearteter Sterne wäre dann von diesen auszugehen. Zu diesem Zweck müßte diese Farbenfolge von Standardobjekten einer festgesetzten, mittleren photographischen Helligkeit bei jeder stellaren Aufnahme mit gleicher Expositionszeit mitexponiert werden oder man würde einfacher mit ihrer Hilfe die erwähnten, oben benutzten Photometerskalen so aichen, daß die Skalenpunkte gleicher photographischer Helligkeit auf ihnen bekannt werden.

Durch Verwendung mehrerer, den einzelnen Farbengruppen der Sterne angepaßter Schwärzungsskalen, auf denen durch Aichung mit stellaren, ihrer photographischen Helligkeit nach bekannten Objekten die Punkte gleicher photographischer Helligkeit gegeben sind, lassen sich also die aus der Abhängigkeit der Plattenwirkung von der Wellenlänge entstehenden Fehler in der photographischen Photometrie ausschalten.

Bemerkungen.

1) F. E. Ross, Photographic photometry and the Purkinje-effect. Astrophys. Journ. Bd. 52. — Astronomical photographic photometry and the Purkinje-effect II. Astrophys. Journ. Bd. 56.

2) A. Hnatek, Versuche zur Anwendung strenger Selektivfilter bei spektralphotometrischen Untersuchungen. I. Die Abhängigkeit der Gradation der Bromsilbergelatine von der Wellenlänge. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. XV. II. Zur Herstellbarkeit der internationalen photographischen Sterngrößenskala mit Metallfadenlampen am Röhrenphotometer. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. XVI.

3) E. Hertzsprung, Über die optische Stärke der Strahlung des schwarzen Körpers und das minimale Lichtaquivalent. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. IV.

4) K. Schwarzschild, Beiträge zur photographischen Photometrie der Gestirne. Publ. d. v. Kuffnerschen Sternwarte in Wien. Bd. V.

5) E. Hertzsprung: Über die Verwendung photographischer effektiver Wellenlängen zur Bestimmung von Farbenäquivalenten. Publ. der astrophys. Observ. zu Potsdam. Bd. XXII.

(Eingegangen am 6. Mai 1923.)

Kleine Mitteilungen.

Aktivierung des Chlors. Es wird meist angegeben, daß durch Licht oder elektrische Entladungen keine oder eine nur äußerst schnell abklingende Aktivierung des Chlors bewirkt werde. In Gemeinschaft mit Herrn A. Feller konnte ich feststellen, daß durch verschiedene elektrische Entladungsformen eine längere Zeit andauernde Aktivierung des Chlors erreichbar ist, die z. B. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 Litern pro Stunde in einer Rohrleitung von 2 cm Durchmesser in einer Entfernung von 20 cm von der Aktivierungsstelle noch über $^1/_6$ des Anfangswertes aufwies. Da die Veröffentlichung der Versuche aus gewissen Gründen noch nicht erfolgen konnte und auch noch verschoben werden muß, möchte ich angesichts einer Mitteilung von Y. Venkataramaiah (Chem. Centr. 1923, I, 1411), die sich mit der gleichen Frage beschäftigt, diesen kurzen Hinweis nicht unterlassen.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XXII. Band. Heft 9—12.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1924

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt für England £ 1/4/—; Holland fl. 14.—; Schweiz Frcs. 25.—; U. S. A. $ 5.—.

Ausgegeben im Januar 1924.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

K. Schaum und W. Henß, Photometrische und spektralphotometrische Studien II.

K. Schaum und E. Langerhannß, Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten II.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

An

HERRN GEHEIMRAT PROFESSOR DR. H. KAYSER,

BONN

Hochverehrter Herr Geheimrat!

Unsere Absicht, Ihnen zu Ihrem 70. Geburtstag eine Festnummer der „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie" zu widmen und Ihnen auf diesem Wege unsere aufrichtige und dankbare Verehrung auszudrücken, wurde zu unserem tiefsten Bedauern durch die Ungunst der Zeitverhältnisse unmöglich gemacht. Wenn statt dessen Verlag und Redaktion Ihnen heute — freilich mit erheblicher Verspätung — die herzlichsten Glückwünsche darbringen, so geschieht dies mit Absicht in dem Augenblick, in dem die Zeitschrift den 22. Band und das 2. Jahrzehnt ihres Bestehens vollendet. Als im Jahr 1903 der Verlag sich entschloß, der deutschen spektroskopischen und photochemischen Forschung eine eigene Sammelstätte zu bereiten, hatten Sie, hochgeehrter Herr Geheimrat, die Güte, diesem Unternehmen Ihre Unterstützung und Mitarbeit zuzusagen. Und in der Tat haben Sie in den vergangenen 20 Jahren unserer Zeitschrift fast alle spektroskopischen Untersuchungen, die unter Ihrer Leitung aus einer der größten spektroskopischen Forschungsstätten der ganzen Kulturwelt hervorgingen, anvertraut und durch Ihr Beispiel uns auch zahlreiche andere Fachgenossen als Mitarbeiter zugeführt. Dadurch haben Sie der Zeitschrift ein ganz besonderes Gepräge aufgedrückt, indem es in der ganzen Weltliteratur keine Zeitschrift mit gleichem Reichtum an grundlegenden spektroskopischen Untersuchungen gibt, die ihre schönsten Früchte einst zeitigen werden, wenn die spektroskopische

Forschung auf den neu betretenen Wegen zu gründlichster Erschließung der Atomgeheimnisse geführt hat.

Leider muß unsere Zeitschrift unter den gegenwärtigen schwierigen Verhältnissen eine besorgniserregende Krise durchmachen; noch ist nicht abzusehen, ob und wie sie aus schwerster Gefährdung hervorgehen wird; nachdem aber vor einiger Zeit eine wohlbekannte süddeutsche Fabrik photographischer Papiere aus freiem Antrieb uns durch eine namhafte Spende unterstützt hat, hoffen wir, daß die Opferbereitschaft weiter Kreise uns vor dem Schlimmsten bewahren möge, und unsere Zeitschrift weiter bestehen werde als eine Stätte der Sammlung und Anregung für spektroskopische und photochemische Forschung im Sinne der einst von Ihnen in dem ersten Heft dargelegten Ziele der Zeitschrift.

Für alle Unterstützung, die wir bisher von Ihrer Seite gefunden haben, danken wir Ihnen, sehr geehrter Herr Geheimrat, nochmals aufs herzlichste und bitten, daß Sie auch weiterhin unserer Zeitschrift ein wohlwollender Helfer und Berater bleiben mögen.

Verlag und Redaktion
der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie,
Photophysik und Photochemie

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXII. Band. 1923. Heft 9—12.

Photographische Bilderzeugung durch bildmäßige Abstufung geeigneter chemischer Agentien.

Von

Erich Stenger und Alfred Herz.

Im gewöhnlichen photographischen Prozeß entstehen Negative und Positive durch bildmäßige Abstufung des wirkenden Lichtes; bei der Kameraaufnahme findet diese Abstufung durch den aufzunehmenden Gegenstand, im Positivprozeß durch das Negativ statt. Man kann aber auch zu photographischen Bildern gelangen, wenn man nicht das Licht, sondern irgendwelche chemische Agentien bildmäßig abstuft, die geeignet sind, auf irgendeine, an sich bekannte Weise Bilder zu erzeugen. Im folgenden werden einige Ausführungsformen zu dieser Überlegung gegeben.

1. Belichtet man eine Bromsilberschicht *A* in der Kamera (oder zu Versuchszwecken der Einfachheit halber unter einem Diapositiv), so entsteht ein latentes negatives Bild. Feuchtet man dieses mit photographischem Entwickler an (ohne weitere Entwicklerzufuhr), so bildet sich an den belichteten Stellen im Maße der Lichtwirkung Silber und in gleichem Maße wird der Entwickler verbraucht, d. h. gleichzeitig bleibt an diesen Stellen im umgekehrten Verhältnis zur Lichtwirkung bzw. Silberausscheidung der vorhandene Entwickler unverbraucht; der Entwickler wird also in Schicht *A* bildmäßig abgestuft und kann von einer zweiten Bromsilberschicht *B* abgehoben auf dieser ein positives Bild erzeugen, wenn die Schicht *B* vorher eine gleichmäßige völlige Belichtung erfahren hatte, oder wenn sie nach Aufnahme des bildmäßig abgestuften Entwicklers aktinisch wirksamem Licht ausgesetzt wird.



Folgende Arbeitsweise lieferte brauchbare Bilder. Ein Amidol-Entwickler folgender Zusammensetzung:

Wasser	100 cm³,
Amidol	3 g,
Natriumsulfit krist.	20 g

wurde in dieser starken Konzentration verwendet, indem er auf die bildmäßig belichtete Schicht *A* schnell und gleichmäßig mit einer in den Entwickler getauchten Gummiwalze aufgetragen wurde. Sogleich kommt *A* mit der diffus vorbelichteten Schicht *B* in Kontakt, der nach 3—6 Minuten unterbrochen wird. Schicht *B* wurde nach ihrer Belichtung, jedoch vor dem Kontakt, zwei Minuten lang in

Wasser	400 cm³,
Eisessig	1 g

gebadet, oberflächlich abgepreßt und am Ventilator soweit getrocknet, daß sie zwar durchfeuchtet blieb, aber oberflächlich keine Feuchtigkeitsspuren mehr aufwies. Nach Beendigung des Kontakts wird Schicht *B* in gewöhnlichem Fixierbad fixiert und kommt dann, ohne vorher gewässert zu sein, in das vorher genannte Essigsäurebad; erst zum Schluß wird gewässert. Die Vorbehandlung mit Essigsäure wirkt entsprechend mehrfachen früherer Beobachtungen[1]) klärend bei der Entwicklung; die gleiche Nachbehandlung führt bei Gegenwart von Natriumthiosulfat zur Bildung von Schwefelsilber[2]). Die erhaltenen Kopien zeigten klare Lichter und tiefbraune bis schwarze Schatten und waren gleichwertig den durch normale Lichtwirkung erhaltenen Bildern auf Bromsilberschichten. — Metol-Hydrochinon, Adurol, Eisenoxalat führten zu weniger klaren Bildern.

In dieser Ausführungsform entstehen nach Negativen Positive. — Die Schicht *A* geht verloren.

2. Feuchtet man eine fertige Negativschicht *A* mit einem photographischen Ausbleicher an (ohne weitere Ausbleicherzufuhr), so wird die Ausbleichlösung im gleichen Maße verbraucht, in welchem Silber im Negativ vorhanden ist. Der Ausbleicher wird bildmäßig abgestuft und kann auf einer völlig belichteten, entwickelten Schicht *B* ein Bild erzeugen. Denn wo in Schicht *A* das Silber den Ausbleicher aufgebraucht hat, bleibt in Schicht *B* das Silber erhalten, Bild *B* gleicht also dem ursprünglichen Bilde *A*, ist in diesem Falle also ein Negativ.

Es wurden Versuche außer mit Sublimat als Ausbleicher mit Kaliumbichromat, Eisenchlorid, Kupfersulfat, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat bei Anwesenheit von Halogenalkali vorgenommen.[3]) Diejenigen mit Sublimat scheiterten am Mangel eines geeigneten Lösungsmittels für die entstandenen Umsetzungsprodukte. Auf folgendem Wege gelangen brauchbare Bilder mit einem Ferricyankalium - Bromkalium - Ausbleicher. Die gut durchentwickelte Schicht *A* wurde in 5—6 proz. Ferricyankaliumlösung gebadet, die kräftig gedeckte Schicht *B* in einer 15—18 proz. Bromkaliumlösung. Nachdem beide Schichten abgetropft waren, wurde schnell, ohne beide gegeneinander zu verschieben (Unschärfe!), der Kontakt hergestellt; nach 2—3 Minuten wurden die Schichten getrennt, *B* wurde in Thiosulfat ausfixiert, *A* durch Wiederentwickeln für die nächste Kopierung brauchbar gemacht. Die Konzentration der Blutlaugensalzlösung beeinflußt den Bildcharakter sehr stark. Eine Tönung der hellen Stellen in *B* ist schwer zu verhindern und durch Nachbehandlung in sehr verdünntem Farmerschen Abschwäche zu verbessern.

Das ganze Verfahren kann bei Tageslicht ausgeübt werden; vom Negativ entstehen Negative. — Die Schicht *A* bleibt erhalten.

3. Die Ausführungsformen 1 und 2 beruhen auf der bildmäßigen Abstufung von Reagentien auf chemischem Wege; man kann aber auch in ähnlicher Weise die bildmäßige Differenzierung einer Schicht bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften zur bildmäßigen Abstufung geeigneter chemischer Agentien heranziehen.

Auf verschiedene Weise lassen sich ungegerbte Gelatineschichten durch Gerbung bildmäßig abstufen; am bekanntesten in dieser Richtung ist der Pigmentdruck; im Bromöldruck bedient man sich einer farblosen Schicht aus gegerbter und ungegerbter Gelatine[4]); Koppmann arbeitet mit einem an Stellen der Silberausscheidung gerbenden Brenzkatechinentwickler[5]); auch die Pinatypie der Höchster Farbwerke und der Lichtdruck fußen auf gleicher Grundlage. Alle diese Schichten bestehen aus bildmäßig gegerbter, wasserabstoßender, fette Farbe annehmender und ungegerbter, in Wasser quellender, klebriger, fette Farbe abstoßender Gelatine. Tränkt man eine solche Gelatineschicht *A* mit irgendwelchen wäßrigen Lösungen, so lassen sich diese auf Schichten *B* bildmäßig übertragen (die Pinatypie bedient sich hierbei wäßriger Farbstofflösungen). Nach diesem Prinzip lassen sich zahlreiche

Reaktionen zur Bildherstellung auf Schicht *B* verwenden; man kann z. B. irgendwelche Metallsalzlösungen (auch ungefärbte oder fast farblose) auf Schicht *B* übertragen und dort mit einem geeigneten Metallfällungsmittel sichtbar machen; Bilder fast beliebiger Farbe lassen sich silberfrei und vielfach von bester Lichtechtheit und Haltbarkeit herstellen.[6]) Man kann aber auch eine viskose Flüssigkeit bildmäßig auf Schicht *B* übertragen und durch Einstauben Bilder beliebiger lichtechter Farbe erzeugen.

Stellt man, von einem Negativ ausgehend, die Gelatineschicht verschiedenen Gerbungszustandes *A* nach den Vorschriften der Koppmannschen Entwicklung her, so entsteht eine, in den Schatten gegerbte, in den Lichtern ungegerbte Schicht *A*; kopiert man, wie im Bromöldruck mit nachfolgender Ausbleichung auf Bromsilbergelatine oder wie in der Pinatypie auf Bichromatgelatine, so ist Schicht *A* umgekehrt in den Lichtern gegerbt, in den Schatten ungegerbt. Tränkt man diese, vom Negativ ausgehend erhaltenen Gelatineschichten *A*, so entsteht durch Übertragung der bildmäßig abgestuften Flüssigkeit auf Schicht *B* im ersten Fall ein Negativ, im zweiten Fall ein Positiv.

Mit folgender Arbeitsweise wurden gute Ergebnisse erzielt. Gut gesäuberte Glasplatten wurden mit einem Kaliwasserglasgelatineunterguß versehen und dann mit Kaliumbichromatgelatine übergossen. Diese Schichten *A* wurden unter einem Negativ kräftig kopiert und dann gründlich ausgewässert, wobei die Reliefbildung der ungegerbten Gelatine eintrat (ungenügende Quellung ließ sich in Alkalikarbonatlösung verbessern). Es folgte das Metallsalzbad, dann der Kontakt mit Schicht *B* je 1—4 Sekunden. Nach einer Imprägnierung ließen sich 25—40 Kopien abheben, die letzten verlangten längeren Kontakt und stärkeren Druck während desselben. Die Quellung kann in der Metallsalzlösung wiederholt werden. Durch entsprechende Nachbehandlung der Schicht *B* wird das bildmäßig abgestuft übertragene Metallsalz in der gewünschten Form niedergeschlagen.

Vorschriften für:

Schwarze Bilder,	Schicht	*A*	6 °/₀ Eisensulfatlösung,
	„	*B*	5 °/₀ Schwefelnatriumlösung.
Braune „	„	*A*	6 °/₀ Kupfersulfatlösung,
	„	*B*	5 °/₀ Schwefelnatriumlösung.

Blaue Bilder, Schicht *A* 6 % Ferrichloridlösung,
„ *B* 5 % Ferricyankaliumlösung, angesäuert.
Rote „ „ *A* 6 % ammoniakalische Nickelsulfatlösg.,
„ *B* alkoholische Lösung von α-Dimethylglyoxim.

Jede chemische Reaktion in wäßriger Lösung, die zu einem gefärbten Niederschlag führt, läßt sich sinngemäß mit Erfolg verwenden, wenn der gefärbte Niederschlag lichtecht ist.

Hat man Schicht *A* z. B. in einer wäßrigen Chlorkalziumlösung quellen lassen, so kann nach deren Übertragung auf Schicht *B* durch Einstauben mit beliebigen, lichtechten, feinkörnigen Farbpulvern ein Bild erzeugt werden.

Als Schichten *B* bewährten sich ungegerbte Gelatineschichten, z. B. unbrauchbar gewordene photographische Papiere, in nicht gerbendem Fixierbad ausfixiert und gründlich gewaschen, für den Einstaubprozeß auch stark geleimte Kunstdruckpapiere.

Die hier geschilderte Ausführungsform läßt Bilder fast beliebiger Farben und Farbtönungen, äußerst schnell, bei Tageslicht, silberfrei, lichtecht und haltbar entstehen. Von einem Negativ ausgehend kann man Negative oder Positive erzielen. — Die Schicht *A* bleibt erhalten.

Zusammenfassung.

Lösungen, die in ihrem Wirkungsgrad qualitativ oder quantitativ abgestuft sind, können zur Herstellung photographischer Bilder dienen. Der allgemeine Arbeitsgang ist folgender: Schicht *A* erzeugt die Abstufung, Schicht *B* hebt die abgestufte Lösung ab und liefert das Bild.

Die bildmäßige Abstufung wird erzielt:

1. Auf chemischem Wege:
   a) Durch Abstufung photographischer Entwickler; von einem Negativ *A* erhält man ein Positiv *B*.
   b) Durch Abstufung photographischer Silberausbleicher; von einem Negativ *A* erhält man ein Negativ *B*.
2. Auf physikalischem Wege:
   Durch teilweise Gerbung von Gelatineschichten *A*; von einem Ausgangsnegativ erhält man ein Negativ *B* oder ein Positiv *B*.

Die geschilderten Verfahren gestatten die Herstellung photographischer lichtechter und haltbarer, zum Teil silberfreier Bilder fast beliebiger Farbe mit großer Schnelligkeit bei geringem Materialverbrauch, ohne Lichtwirkung, teilweise auch ohne Dunkelkammerbenutzung; die Schichtträger *A* und *B* können undurchsichtig sein. Je nach der Wahl des Arbeitsganges entstehen vom Negativ *A* negative oder positive Bilder *B*.

Literatur.

1) Eders Jahrbuch, 1890, S. 314. — Eders Handbuch III, 1903, S. 490.

2) Eders Handbuch III, 1903, S. 522.

3) Ebenda, S. 536 u. f.

4) S. z. B. Stenger, Neuzeitliche Kopierverfahren, 3. Aufl. 1920, S. 70 u. f., auch über ähnliche Verfahren.

5) Photographische Rundschau 59. 1922. S. 146. D. R. P. Nr. 309193, Nr. 310037, Nr. 310038.

6) Die Katatypie von Ostwald u. Gros (Eders Jahrbuch 1903, S. 519) stuft auf katalytischem Wege in Schicht *A* Wasserstoffsuperoxyd ab, welches auf ein in Schicht *B* gebrachtes Metallsalz verändernd wirkt.

Berlin-Charlottenburg, Photochemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

(Eingegangen am 31. Juli 1923.)

Das ultraviolette Linienspektrum von Chlor.

Von

E. v. Angerer.

Mit 2 Figuren im Text.

Bei spektroskopischen Arbeiten treten bekanntlich vielfach, besonders wenn man kondensierte Entladungen durch Geißlerröhren benutzt, Linien von kleinen Verunreinigungen stark hervor. Im ultravioletten Gebiet, auf das sich vorzugsweise meine Erfahrungen beziehen, wird man z. B. auch bei sorgfältiger Reinigung des untersuchten Elementes in der Regel Hg 2536 beobachten können, auch die Kohlelinien 2479 und 2298 A.-E. pflegen leicht aufzutreten, je nach den Entladungsbedingungen bald die eine, bald die andere stärker. Zu den in dieser Beziehung gefährlichen Elementen muß man außer Hg und C auch O, S, Mg, Si und Cl rechnen, von



denen die letzteren aus dem Glas der Entladungsröhre stammen. Bei einer Anordnung, mit der ich das Funkenspektrum von Lithium erzeugen zu können hoffte[1]) traten einige Linien im Ultraviolett auf, die möglicherweise von Cl herrührten. Da das ultraviolette Linienspektrum von Cl noch nicht bekannt war, habe ich es bei dieser Gelegenheit untersucht.

Nun hat kürzlich Jevons eine Arbeit über das Linienspektrum von Chlor im Ultraviolett veröffentlicht[2]). Er benützte ein Rohr für Längsdurchsicht mit Quarzfenster, dessen Volumen durch einen großen Kolben vergrößert war. Die Elektroden bestanden aus Gold, das weniger als Platin von Chlor angegriffen werden soll, und waren eingekittet. Das Chlor wurde (durch Abkühlung) verfestigt in den Kolben eingeführt und dann die Apparatur mittels gekühlter Kokoskohle evakuiert. Die elektrische Anordnung bestand aus einem 30 cm-Induktor mit 1, 2 oder 3 Leydener Flaschen (deren Kapazität nicht angegeben ist) und einer Funkenstrecke von 1 cm Länge, die optische aus einem 10 Fuß-Konkavgitter, in dessen erster Ordnung (4,3 A.-E./mm) beobachtet wurde, sowie (für das Gebiet unterhalb von 2403 A.-E.) aus einem Hilgerschen Quarzspektrographen, der bei 3000 A.-E. eine Dispersion von 16, bei 2070 von 4,6 A.-E. pro Millimeter besaß.

Jevons (der übrigens im letzten Teil seiner Arbeit auf gewisse Gesetzmäßigkeiten im Chlorspektrum, mehrfach wiederkehrende konstante Schwingungszahlendifferenzen, hinweist) mußte merkliche Verunreinigungen des Gases durch Luft in Kauf nehmen, die durch seine Methode zu evakuieren bedingt waren. Er erwähnt wiederholt, daß eine beträchtliche Anzahl von Sauerstofflinien in seinen Spektren auftrat und verwendet viel Sorgfalt darauf, sie zu eliminieren. Oberhalb von 2228 A.-E. (wo eine unveröffentlichte Liste der Luftlinien von Fowler, die ihm zur Verfügung stand, endet) sei ihm dies, wie er glaubt, gelungen; eher habe er versehentlich einige echte Cl-Linien ausgemerzt.

Die Linien von Verunreinigungen können bekanntlich am sichersten vermieden werden, wenn man das zu untersuchende reine Gas während der Aufnahme durch die Röhre strömen läßt; und das läßt sich gerade bei Chlor leicht ermöglichen: Die beiden tiefen Temperaturen, die sich im Laboratorium am einfachsten herstellen lassen, sind die von Kohlensäureschnee (mit Äther, Aceton oder Alkohol) und von flüssiger Luft. Der Dampfdruck von Cl ist bei ersterer etwa 10 cm, bei letzterer ein kleiner Bruchteil eines

Millimeters. Schaltet man also vor das Entladungsrohr ein mit CO_2-Schnee gekühltes Gefäß, welches flüssiges Chlor enthält, hinter dasselbe, vor die Pumpe, eine Röhre, die in flüssige Luft taucht, so wird der Gasstrom alle frei werdenden Verunreinigungen fortspülen. Diese Anordnung hatte ich bei meinen Versuchen verwendet. Obwohl meine optischen Hilfsmittel weniger vollkommen waren, als die von Jevons, sei es daher gestattet, über meine Untersuchung zu berichten.

Zum Betrieb des Entladungsrohres diente ein Resonanzinduktor, dessen Kondensatorkreis nach dem nebenstehenden Schema geschaltet war (Fig. 1). Parallel zu dem (hier schematisch gezeichneten) Entladungsrohr R lag die Selbstinduktion S, eine Kupferband-Flach-

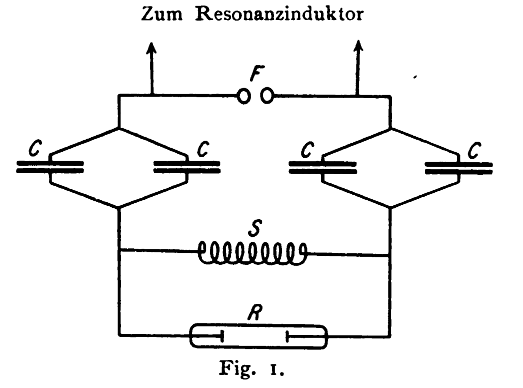


Fig. 1.

spule. Die Kondensatoren C C waren große Leydener Flaschen von Boas mit je 10000 cm Kapazität. Diese Schaltung, die ich Herrn Geheimrat Zenneck verdanke, arbeitet folgendermaßen: Die Spannung auf den Belegungen der Kondensatoren schaukelt sich mit der Frequenz von 50 Perioden pro Sekunde auf, wobei der Wechselstrom durch die Selbstinduktion S fließt. Ist die Spannung so hoch gestiegen, daß bei F ein Funke überschlägt, so gleicht sich die Ladung der anderen Belegungen nicht durch S aus (wegen der hohen Induktanz von S), sondern durch R. Infolge der Resonanz erhält man an den Klemmen von F und R wesentlich höhere Spannungen, als sie die Sekundärspule des Transformators direkt geben würde, verhältnismäßig wenige Funken pro Sekunde aber von sehr großer Energie. Dabei schlägt die Entladung R erst über, wenn die Funkenspannung bei F erreicht ist.

Für eine ganz ähnliche Anordnung hat Herr Zenneck die Anfangsamplitude des Stromes zu etwa 2500 Ampere berechnet![3])

Das Geißlerrohr war für Längsdurchsicht gebaut und mit einer auf plangeschliffenem Wulst aufgekitteten Quarzlinse versehen. Seine Kapillare war nicht zylindrisch, sondern bildete einen schlanken Doppelkegel, in dessen Spitze der Brennpunkt der Kondensorlinse lag. Die eingeschmolzenen Zylinderelektroden aus Platinblech lagen in seitlichen Ansätzen.

Das Chlor wurde durch Einwirkung von reiner Salzsäure auf Kaliumpermanganat hergestellt und in ein mit flüssiger Luft gekühltes Rohr geleitet, wo es sich zu einer Masse kondensierte, die ähnlich wie kristallinischer Schwefel aussah. Das Kondensat wurde teilweise durch fraktionierte Destillation in ein ähnliches mit CO_2-Alkoholmischung gekühltes Rohr übergeführt und dieses durch einen Schliff und eine Kapillare mit dem Geißlerrohr verbunden. Hinter demselben folgte ein weites, in flüssiger Luft stehendes U-Rohr, eine mit Natriummetallstückchen gefüllte Vorlage und eine Gaedesche rotierende Quecksilberpumpe, die während der Versuche dauernd lief. Schliffe und Quarzlinse waren mit Picein gekittet, jedoch so, daß der Kitt nirgends ins Innere der Rohre hineinragte; alle übrigen Glasverbindungen waren verblasen.

Die Aufnahmen wurden mit einem Steinheilschen Spektrographen mit einem Quarzprisma (nach Cornu) gemacht. Brennweite der Objektive: 415 mm für Na-Licht; Dispersion: bei 3000 A.-E. 15, bei 2000 4,4 A.-E./mm. Der Apparat war sehr sorgfältig nach der Vorschrift von P. P. Koch[4]) justiert worden. Die Platten ($6\frac{1}{2} \times 18$ cm) wurden etwas durchgebogen (Pfeilhöhe 0,7 mm), wodurch sich bis zum Rand scharfe Spektren erzielen ließen. Als Bezugsspektrum diente bis 2300 A.-E. der Eisenbogen[5]), für kleinere Wellenlängen der Funke zwischen Kupferelektroden[6]). Anfangs kamen „Agfa extra rapid"-Platten zur Verwendung. Später stellte ich mit bestem Erfolg Platten nach dem Schumannschen Rezept[7]) her, wobei jedoch die konzentrierte Emulsion statt mit 800 nur mit 400 ccm Wasser verdünnt wurde. Diese Platten sind viel leichter zu behandeln, als die eigentlichen Schumannplatten und bei 2000 A.-E. ungefähr 200 mal empfindlicher als käufliche Platten.

Die Entladung war ähnlich wie in Hg-Dampf gefärbt; sie war — besonders bei höheren Drucken — von einem purpurfarbenen Saum umgeben. Bei verschiedenen Aufnahmen wurde die Funkenstrecke F von 2 bis 6 mm variiert. Die Expositionszeiten betrugen einige Minuten.

Um Linien von Verunreinigungen aus den unten folgenden

Wellenlängentabellen auszuschließen waren sie mit der Tafel der „Hauptlinien von Linienspektren" in Kaysers Handbuch verglichen worden, ferner mit den dort veröffentlichten Spektren von Pt, Hg, Si, Ti, C, außerdem mit den Scharbachschen Tabellen der bei kondensierter Entladung auftretenden Luftlinien[8]). Es fanden sich die Hauptlinien von Hg, C und Si. Fraglich: Ti und O, kein Pt. — Die geschätzten Intensitäten sind in üblicher Weise angegeben: 10 = Hauptlinie, 0 = eben noch im Mikroskop einstellbar. Bei Steigerung der Schlagweite von 2 auf 6 mm verschwindet das zwischen 3100 und 2300 liegende kontinuierliche Spektrum[9]) nahezu, während die meisten Linien an Intensität zunehmen. Jedoch ist diese Änderung bei verschiedenen Linien sehr verschieden, einige werden bei größerer Stromdichte sogar schwächer. Letztere sind in den folgenden Tabellen durch a) gekennzeichnet, die besonders stark zunehmenden durch z). Jevons gibt die Intensitäten für konstante Schlagweite und verschiedene Kapazitäten an: $^1/_2$ Flasche (= 2 Flaschen hintereinandergeschaltet), 1, 2, 3 Flaschen. Bei ihm sind die meisten Linien bei 1 Flasche am intensivsten und nehmen mit zunehmender Kapazität ab. Auch er beobachtet Ausnahmen von dieser Regel, jedoch betreffen sie meist andere Linien als bei mir. — Diejenigen Linien, die ich bei den eingangs erwähnten Versuchen mit Lithium erhielt, wo Chlor nur als minimale Verunreinigung vorhanden gewesen sein kann, die also ungefähr den „letzten Linien" von de Gramont[10]) entsprechen dürften, sind in den Tabellen **fett** gedruckt. Ältere Wellenlängenangaben von Exner und Haschek[11]) sowie von Eder und Valenta[12]), die die stärksten Linien bis etwa 3300 A.-E. enthalten, wurden weggelassen um Platz zu sparen.

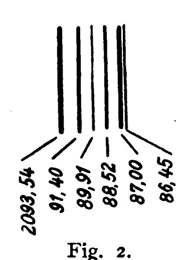


Fig. 2.

Endlich möge noch auf eine auffallende, isoliert stehende Anordnung von 6 Linien zwischen 2093 und 2086 A.-E. hingewiesen werden, die an eine Gehrckesche „Gruppe"[13]) erinnert. (Fig. 2*).) Jevons gibt nur die beiden stärksten Linien derselben an. Die Durchrechnung ergab 4 Paare von nahe konstanter Schwingungsdifferenz, doch genügte die Meßgenauigkeit nicht für weitergehende Schlüsse.

---

*) Die Fig. 2 ist eine Zeichnung, die vom Verlag nach der zur Reproduktion eingesandten, mehr Details zeigenden Platte gemacht wurde.

Wellenlängen der Chlorlinien. (I.-A.-E.)

Jevons		Angerer		Jevons		Angerer	
		3522,0	6	3202,96	2	3202,83	3
		13,3	4			02,15	2
		09,2	4			3193,5	1
		05,3	2	3191,40	8		
		3500,7	2	90,49	2	**90,9**	7 v Ti?
		3479,6	4			88,85	2
		70,4	1			81,4	2 }
		66,8	1			80,45	2 }
		51,1	1			75,35	1
		47,8	1			73,55	4
		37,1	3 N?	3170,14	1		
		16,0	1	69,82	1	69,85	4
		09,7	1 O?	65,15	1		
		3407,2	1			61,35	5 Ti?
		3399,9	3			58,3	2 ?
		98,0	1			47,8	4 Ti?
		92,8	8	39,28	7	**39,1**	4
		87,6	5	33,76	4		
		86,4	5 z)	23,67	2	23,7	4
		76,1	1			21,45	3
		71,2	3 ?			19,8	1
3353,86	1 n					18,9	1
53,30	7	53,2	7			05,85	2
40,36	10	**39,9**	7			3104,05	3 Ti?
36,09	5	35,9	3			3098,25	2
35,40	1					96,6	3
33,58	3	33,3	5 a)	92,14	3	**92,15**	6 NaH?
31,25	2					86,4	3
29,06	6	**28,9**	10 a)			82,15	1
20,51	8	**20,3**	6	76,64	9	**76,6**	4
18,3	—			71,58	3		
16,78	3	16,7	3	71,31	6	**71,15**	5
15,40	6	15,3	9 a)	63,38	4		
13,18	2			63,09	7	**62,85**	4
12,70	1			59,69	5	**59,55**	0
07,86	3	07,85	6 a)			57,75	4
06,38	5	06,4	6 a)			53,5	1
3300,86	4	3300,9	3	48,64	2	48,8	0
		3298,1	1			42,80	0
3294,83	1	94,85	2			37,75	4
89,72	6	**89,55**	4			22,73	4
85,81	2					18,73	3
83,32	5	83,3	3			11,15	0
80,60	4					06,87	2
76,72	1	76,6	4			05,89	2
59,24	4	59,15	4			04,23	1
51,03	2	51,2	3	02,45	4	3002,49	4 z)
47,52	3					2996,55	6
44,36	3	44,35	2			93,02	1
32,58	1	32,3	1			91,70	1 z)
		27,75	0			90,00	3
		25,8	0			87,75	2
		22,4	1			85,95	1
		15,85	2			82,87	3
		09,8	1			78,56	3

Wellenlängen der Chlorlinien (Fortsetzung).

Jevons		Angerer		Jevons		Angerer	
		2976,53	0	2781,01	1	2781,05	4
		72,7	0	77,65	1		
		70,73	2 z)	70,64	4	70,52	3
2965,50	5	65,55	4 Ti?	69,63	2	69,41	3
		61,50	1	69,3	2		
54,20	4			67,84	3	67,74	1
		52,47	1	66,1	—		
		50,53	0	64,8	2		
		44,20	2			63,86	2
		37,25	0			61,35	0
		34,45	0			58,58	0
31,87	3	31,68	4	56,8	1	56,90	3
		24,53	1			53,09	3
		21,13	5	51,23	4	51,37	3
		16,96	1			41,75	2
15,30	1	15,27	3			38,41	0
		11,85				36,27	1
07,00	3					29,51	1
		06,17	2			27,83	2
				25,5	0		
04,94	1 n	04,65	2	24,03	2	24,05	3
		2904,30	1			19,63	1
		2898,45	4			18,30	2
		97,00	3	17,62	1	17,55	3
2896,17	3			14,37	1	14,32	3
95,44	4 d			10,38	7	**10,36**	3
		93,84	0			09,05	2
		91,72	3	07,91	3	07,97	3
		76,00	2			02,45	2
		72,00	0	2701,36	3	2701,36	3
		71,50	1	2699,9	1	2699,79	3
		68,28	2	98,8	—	98,54	2
		63,20	1	97,69	2	97,63	3
		47,59	3	91,49	6	91,50	6
		44,37	0			89,38	1
		41,51	0	88,03	5	**88,03**	9
		38,20	2	85,40	5	85,41	6 z)
		35,45	2	84,75	5	84,76	6 z)
		32,42	1	82,40	3	82,32	6 z)
		30,65	1	80,88	1	80,99	4
		27,55	5			79,35	0
		22,30	5	76,92	3	76,89	8
		16,06	1			75,48	1
		14,04	1			72,08	5
		13,40	1			71,30	2
		11,74	1			70,54	2
05,17	2	2804,72		69,57	4	69,53	3
2801,3	—			68,63	3	68,63	3
2799,6	—	2799,43	2			67,29	4
96,7	1	96,50	2			66,39	3
		94,64	2	65,52	6	65,47	7
		88,06	1	63,20	3	63,23	3
		86,13	2	62,29	3	62,17	2
83,14	3	83,09	4	61,56	5	**61,40**	4
82,43	7	82,49	4	58,74	3	58,64	6

Wellenlängen der Chlorlinien (Fortsetzung).

Jevons		Angerer		Jevons		Angerer	
		2654,42	2			2541,95	7
		51,82	3	2540,84	3	40,96	1
2651,16	3	51,18	4 z)			34,00	1
		48,06	2	32,46	6	32,59	9
47,00	2	46,82	2	31,72	4	31,90	9
		45,75	1	30,76	2		
41,85	2	41,92	4 z)	29,93	5 n		
		38,95	3			28,88	7 z)
		34,96	1	28,04	4		
33,39	2			24,36	3 n		
33,16	4	33,12	4	24,16	2 n		
32,68	5	32,72	4 z)	19,49	5	19,65	8 z)
		31,28	2			18,50	z)
		29,45	1			16,42	9 Si?
24,72	6	24,71	7	14,57	2 n	14,62	8 Si?
20,5	2					12,70	2
20,08	5	**20,06**	7			11,30	2
18,76	4	18,75		10,89	4		
16,99	8	16,99	9			10,13	1
		15,15	2	09,18	2	09,51	2
14,3	—	14,64	2	05,71	2	05,75	2
11,45	5	11,33	6			04,19	6 z)
10,35	—			2503,18	1	2502,72	3
09,50	7	**09,51**	7			2498,54	3
		06,52	1			95,97	2
05,02	5	05,03	4 z)			95,01	1
03,50	5	**03,46**	7			92,75	1
2601,14	6	2601,31	4 z)			90,30	3
		2599,60	2 ?			88,74	3
2596,60	1			2486,82	2	86,93	4
95,17	2	95,15	3			85,17	2
93,95	2	**94,00**	3	84,25	3	84.36	4
92,45	2	92,53	3			83,48	2
		90,96	1 N?			81,85	1
88,80	3	88,80				77,36	3
		84,54	1	71,07	3	71,05	5
		83,25	1	69,20	2	69,20	3
80,69	7	80,63	9 z)	68,42	1	68,43	2
80,41	2					59,75	3
78,23	5	78,29	6 z)			52,27	1 Si?
77,13	6	**77,06**	6 z)	48,59	4	48,65	4
74,77	2 n			47,19	3	47,26	4
74,13	2	74,02	2			45.36	4 O?
		71,10	2 O?			44,16	3
66,23	1	66,12	3			42,52	4
65 29	1					40,38	3
64,87	2	64,96	5	39,69	2	39,64	
59.50	3	59,53	4	37,74	1	38,03	2
		58,00	3 O?			36,01	6 O?
		55,65	1	34,07	2	33,99	9
		50,02	5	33,17	2		
		47,90	1			30,04	10
47,00	2	47,03	3			27,83	10
		45,11	3			23,96	3
		43,96	1			22,52	3

Wellenlängen der Chlorlinien (Fortsetzung).

Jevons		Angerer		Jevons		Angerer	
		2419,62	2			2253,16	6
2416,42	2	16,43	4	2251,50	4	51,52	6}
16,00	2			50,94	4	51,02	6}
15,49	3			43,77	1		
12,97	3	12,51	4	34,58	3	34,82	4
		07,05	0	33,17	2		
03,29	4	2403,17	7	31,22	1		
2401,84	2			26,60	3		
		2387,18	1	23,73	3		
		86,64	2	20,75	2		
2379,7	2 d	79,43	3	2210,46	3		
70,37	4	70,43	5			2202,25	6
		63,32	2	2176,90	1		
59,67	3	59,64	6 z)	74,06	1		
40,64	2	40,46	3	73,78	2		
36,45	1	36,35	2	61,93	5		
		35,55	1	58,41	2		
2423,50	4	2323,54	4	41,33	1		
		2298,52	2	25,31	1		
		94,58	3			2123,84	2
2291,83	1			2110,71	2		
91,39	3			2093,64	3	2093,54	6
83,90	5	83,90	4			91,40	4
81,50	3					89,91	1
80,76	2					88,52	4
78,35	2			2087,1	4	87,00	6
68,89	2					86,45	0
60,3	—			70,8	1		
59,41	1					67,23	0
56,04	3					65,67	1

Bemerkenswert ist die große Zahl von Linien zwischen 2400 und 2100 bei Jevons, die auf meinen gut ausexponierten Platten fehlt.

Herr Paschen[14]) hat bekanntlich kürzlich ein ultraviolettes Triplet von Chlor in den ersten fünf Ordnungen seines großen Gitters gemessen. Er gibt folgende Wellenlängen an: (I. A.-E.)

2623,632	00 u	2616,956	3
20,050	0,5 u	16,901	2
19,968	1 u	14,436	8
16,996	1	14,398	7 uu Viol.

Literaturverzeichnis.

1) E. v. Angerer, Ztschr. f. Physik, **18.** 113. 1923.
2) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London **103.** 193. 1923.
3) J. Zenneck, Phys. Ztschr. **22.** 102. 1921.
4) P. P. Koch, Ztschr. f. Instrumentenkunde **29.** 361. 1909.
5) K. Burns, Ztschr. f. wiss. Phot. **12.** 207. 1913.

6) K. Hasbach, Ztschr. f. wiss. Phot. **13**. 399. 1914.
7) V. Schumann, Ann. d. Phys. **11**. 349. 1922.
8) J. Scharbach, Ztschr. f. wiss. Phot. **12**. 145. 1913.
9) E. v. Angerer, Ztschr. f. Phys. **11**. 167. 1922.
10) De Gramont, Comptes Rend. **171**. 1106. 1920.
11) Exner und Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig und Wien 1912.
12) Eder und Valenta, Wien. Denkschr. **68**. I. 1899; Beiträge z. Photochem. Wien 1904, S. 358.
13) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. **65**. 640. 1921.
14) F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**. 559. 1923.

München, Physikalisches Institut der technischen Hochschule. 16. August 1923.

Eingegangen am 20. August 1923.

Ein cyanometrisches Verfahren zur quantitativen Silberbestimmung in photographischen Präparaten.

Von

J. Eggert-Berlin.

Die Silberbestimmung in photographischen Präparaten (Emulsionsnudeln, Trockenemulsionen, Platten, Filmen, Papieren, Silberrückständen und -Abfällen aller Art) ist seit dem Bestehen der einschlägigen Industriezweige von großem Interesse gewesen. Ein Vortrag, den Erich Lehmann auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker 1922 in der Fachgruppe für Photochemie gehalten hat[1]), zeigt, daß die Lösung des Problems nicht immer auf einfache und gleichzeitig exakte Weise zu erreichen ist. Man bleibt vielmehr in vielen Fällen darauf angewiesen, die zu untersuchende Substanz durch Glühen und Reduzieren in metallisches Silber überzuführen, d. h., auf die zeitraubende gravimetrische Methode zurückzugreifen.

Wie es scheint, bietet sich eine Möglichkeit zur quantitativen titrimetrischen Silberbestimmung unter den angegebenen Bedingungen, wenn man eine cyanometrische Methode anwendet, die gelegentlich zu anderen Zwecken eingehend studiert wurde[2]). Wir

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang 35, S. 373, 1922, Heft 57.

[2]) J. Eggert und Lotte Zipfel: Ber. der Dtsch. Chem. Gesellschaft 52, 1177, 1919.



fanden damals, daß es unter Verwendung von Jodkalium als Indikator möglich ist, Silber und Halogene in ammoniakalischer Lösung titrimetrisch zu bestimmen. Das Verfahren arbeitet in gewisser Hinsicht analog der Liebigschen Methode, bei der die unbekannte (neutrale) Silberlösung in eine bekannte Cyankaliumlösung einläuft, bis sich an der auftretenden Trübung von Cyansilber der Endpunkt der Reaktion

$$Ag^{\cdot} + 2(CN)' = [Ag(CN)_2]'$$

erkennen läßt. Ist die Silbernitrat- oder Cyankaliumlösung ammoniakalisch, so tritt die Trübung nicht auf, weil Cyansilber in Ammoniak löslich ist. Dagegen läßt sich der Endpunkt der Titration bei Gegenwart von Ammoniak wieder erkennen, wenn die Lösung Jodkalium enthält. In diesem Falle besteht die Trübung aus Jodsilber, das in Ammoniak unlöslich, in Cyankalium löslich ist.

Wie wir zeigen konnten, sind die Jodkaliummengen für die Genauigkeit des Verfahrens in weiten Grenzen unerheblich, nur dürfen sie nicht zu klein und nicht allzu groß sein (das Optimum liegt bei 0,1—1 % KJ der Titrationsflüssigkeit). Ist der Indikator in dieser Menge zugegen, und sind auch die Ammoniakmengen von etwa gleicher Konzentration, so arbeitet die Methode ebenso scharf wie das Liebigsche Verfahren mit dem Vorteil, daß man bei dem Zufließenlassen der Silbernitratlösung zum Cyankalium keinerlei Vorsicht zu beachten braucht, da der bei Liebig intermediär auftretende nur langsam wieder in Lösung gehende Cyansilberniederschlag sich bei der neuen Methode (infolge NH_3) nicht erst bildet.

Es lag nahe, dieses einfache Silberbestimmungsverfahren auf Emulsionen usw. anzuwenden. Denn im Prinzip hat man nur nötig, ein im Sinne der eben gegebenen Beschreibung gestelltes Lösungspaar von ca. 0,1 n. Silbernitrat und 0,1 n. Cyankalium bereitzuhalten, die zu bestimmende Halogensilbermenge in einer bekannten (ausreichenden) Menge Cyankalium aufzulösen, und den Überschuß derselben mit Silbernitrat zurückzutitrieren.

Es erschien jedoch fraglich, ob die Gelatine und die Anwesenheit von Bromion die Ausführung des Verfahrens ungünstig beeinflußt. Die folgenden Versuche werden zeigen, daß das nicht der Fall ist. In der folgenden Tabelle 1 sind die Daten von Versuchen wiedergegeben, die zur Untersuchung des Einflusses von Gelatine und Bromion auf den Umschlagspunkt angestellt wurden.



Tabelle 1.

Versuchsbedingung	ccm Ag˙	ccm (CN)′	ccm Ag˙ : ccm (CN)′
Liebig	23,65	44,30	1 : 1,87
Neue Methode (Lösung ca. 0,5 %ig an KJ und 0,5 %ig an NH_3)	10,90	20,30	1 : 1,86
dasselbe, aber Lösung außerdem ca. 1 %ig an Gelatine . . .	13,85	25,87	1 : 1,87
dasselbe ohne NH_3	10,82	20,00	1 : 1,84
dasselbe mit NH_3-Überschuß .	—	0,1	1 : 1,86
13,15 ccm Ag˙ + NH_3 + Gel. + Br′	13,15	—	
dazu 26,00 ccm (CN)′	—	26,00	
zurücktitriert mit	0,80	—	
im ganzen also	13,95	26,00	1 : 1,865

Wir verwandten mit Ammoniumrhodanid gestellte Lösungen von Silbernitrat und Cyankalium und bestimmten zunächst das Reaktionsverhältnis nach Liebig, das sich, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, zu 1 : 1,87 ergab.

Dann wurde das Reaktionsverhältnis der beiden Lösungen nach der neuen Methode, also unter Zusatz von Ammoniak und Jodkalium als Indikator ermittelt und unverändert (1 : 1,86) gefunden. Der Indikator besteht aus einer Mischung von gleichen Teilen einer 1,5 %igen Jodkaliumlösung und einer 20 %igen Ammoniaklösung, von der pro Analyse (bei ca. 100 ccm Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches) 2 ccm angewandt werden. Der Zusatz von Gelatine (so daß das Reaktionsgemisch ca. 1 %ig an Gelatine ist) verschob den Umschlagspunkt, wie ersichtlich, nicht. Dagegen tritt beim Weglassen des Ammoniaks, wie oben erwähnt, eine kleine Differenz (1 : 1,84) auf, die nach Zusatz von Ammoniak wieder verschwindet.

Schließlich ist nach Zusatz von Gelatine, Indikator und Ammoniak noch die eventuelle Wirkung von Bromion untersucht. Das gefundene Verhältnis von angewandter Silbernitratlösung und verbrauchter Cyanlösung war auch hier praktisch gleich dem ursprünglichen 1 : 1,87.

Die Übereinstimmung der Liebigschen Methode mit der neuen ist also in jedem Falle als vollkommen anzusehen.

In Tabelle 2 ist die cyanometrische Methode in einigen praktischen Beispielen der gravimetrischen Analyse gegenübergestellt. Es sind die in der photographischen Praxis am häufigsten vorkommenden und am meisten interessierenden Fälle herausgegriffen.

Tabelle 2.

Analysen-Substanz	Titration	Gravimetrische Analyse
Emulsionsnudeln	0,25 mg Ag/ccm	0,23 mg Ag/ccm
Porträtplatte	1,20 mg Ag/qcm	1,15 mg Ag/qcm
	24,5 % Ag in der Schicht	23 % Ag in der Schicht
Diapositiv-Platte	0,55 mg Ag/qcm	0,56 mg Ag/qcm
	15,3 % Ag in der Schicht	15,0 % Ag in der Schicht
Doppels. begossener	1,63 mg Ag/qcm	1,65 mg Ag/qcm
Röntgenfilm	26,3 % Ag in der Schicht	27,0 % Ag in der Schicht

In allen Fällen verfährt man am besten so, daß man das abgewogene Material (bei Platten und Films wird außerdem die Oberfläche ausgemessen) unverändert in den Titrierkolben bringt und die Schicht mit möglichst wenig warmem Wasser sich ablösen läßt. Darauf wird nach dem Abkühlen Cyankalium im Überschuß zugesetzt, Indikator hinzugefügt und bis zum Auftreten der opaken Gelbfärbung von Jodsilber mit Silbernitrat zurücktitriert. Durch Zurückwägen der abgewaschenen Emulsionsunterlagen nach dem Titrieren findet man die zur Analyse angewandte Menge Substanz und so den Prozentgehalt an Silber in der trockenen Emulsion. Die Daten für den Prozentgehalt in Tabelle 2 zeigen geringe Schwankungen. Diese sind nicht in den Analysenmethoden begründet, sondern beruhen auf dem wechselnden Feuchtigkeitsgehalt der Gelatineschicht; denn die Prozentzahlen schwanken auch innerhalb ein und derselben Analysenmethode.

Auch auf die Silberbestimmung photographischer Papiere ist die neue Methode mit Erfolg angewandt worden. Man beschränkt sich in diesem Falle am einfachsten auf die Ermittelung der Silbermenge pro Flächeneinheit.

Endlich besteht für die Methode noch eine Anwendungsmöglichkeit in der Bestimmung des Silbers in gebrauchten Fixierbädern. Man arbeitet in diesem Falle am vorteilhaftesten folgendermaßen:

5—10 ccm des Fixierbades werden mit der Pipette abgemessen und das Silber mit 10%iger Natriumhydrosulfitlösung ($Na_2S_2O_4$) kochend ausgefällt.[1]) Es ist darauf zu achten, daß Hydrosulfit im Überschuß gegenüber dem Thiosulfat bzw. Sulfit des Fixierbades vorhanden ist. Wenn z. B. das Fixierbad 20%ig ist, so sind mindestens auf 10 ccm Fixierbad 25 ccm 10%iger Natriumhydrosulfit-

[1]) Vgl. A. Steigmann, Photograph. Industrie 1922, S. 426.

lösung nötig. Saure Fixierbäder sind vor dem Fällen zu neutralisieren.

Das ausgefällte Silber wird im Goochtiegel über Asbest abgesaugt und der Asbest mit dem Silber in einem Titrierkolben mit möglichst wenig konz. Salpetersäure ausgekocht. Nach Neutralisation der Salpetersäure mit Ammoniak kann, wie oben angegeben, titriert werden. Die Asbestflocken beeinträchtigen das Erkennen des Umschlagpunktes nicht.

Die Daten von Beleganalysen sind in Tabelle 3 enthalten. Um eine möglichst einfache Prüfung der Methode anzustellen, wurden silberhaltige Fixierbäder von bekanntem Gehalt angesetzt, indem

1. zu neutraler Thiosulfat-,
2. zu Agfa-Schnellfixiersalzlösung

ein abgemessenes Volumen 0,1-n Silbernitratlösung gegeben wurde.

Tabelle 3.

In 50 ccm 0,1-n $Na_2S_2O_3$ Lösung.

ccm 0,1-n $AgNO_3$ angesetzt	ccm 0,1-n $AgNO_3$ gefunden
10,00	9,95
20,00	19,85
30,00	29,90

In 5 ccm 20%iger Agfa-Schnellfixiersalzlösung.

ccm 0,1-n $AgNO_3$ angesetzt	ccm 0,1-n $AgNO_3$ gefunden
5,00	4,98
10,00	9,98
15,00	14,95
25,00	24,90

Das neue cyanometrische Verfahren hat sich im praktischen Betrieb in jeder Hinsicht brauchbar erwiesen.

Bei der Ausführung der Beleganalysen war mir Herr cand. phil. Walter Meidinger in dankenswerter Weise behilflich.

Berlin-Treptow, Photochemisches Laboratorium der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, im September 1923.

(Eingegangen am 14. September 1923.)



Zur Prüfung photographischer Momentverschlüsse.

Von

Helmut Naumann.

Mit 6 Figuren im Text.

Zur Ermittlung der Belichtungszeit von Momentverschlüssen sind schon sehr viele Methoden angegeben worden; keine hat aber bis jetzt die Oberhand behalten und zwar deshalb, weil entweder große experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren oder die Methode selbst fehlerhaft war.

Zunächst ist es nicht verwunderlich, wenn Zentralverschlüsse und Schlitzverschlüsse ihrer prinzipiellen Verschiedenheiten wegen auch verschiedene Prüfungsmethoden verlangen. Die folgenden Ausführungen sollen sich ausschließlich mit der Prüfung von Zentralverschlüssen befassen, die in der Regel innerhalb des Objektivs angebracht sind. —

Der Arbeitsvorgang des Verschlusses ist nun so, daß eine durch besonderes Aufziehen oder durch den Auslösehebel kurz vorher gespannte Feder freigegeben wird und die Lamellen auseinanderreißt; sie öffnen sich gewöhnlich etwas weiter, als der maximalen benutzten Verschlußöffnung entspricht. Unter der Einwirkung einer Bremse bleiben sie eine Zeit lang offen stehen, um dann unter dem Einfluß derselben Feder, die nun bereits halb entspannt ist, sich langsamer wieder zu schließen.

Die Zeit vom Zustandekommen der ersten bis zum Verschwinden der letzten unendlich kleinen Öffnung wird die totale Belichtungszeit T genannt. Dieser Zeitraum zerfällt in drei Teile, nämlich die Öffnungszeit T_1, während der die Lamellen auseinandergehen, die Aufzeit T_2, während der die größte Öffnung gewahrt bleibt, und die Schlußzeit T_3, die zum Zusammengehen der Lamellen erforderlich ist.

Für einen idealen Verschluß sollen T_1 und T_3 je gleich Null und demnach T_2 gleich T sein; da man aber die Lamellen nicht unendlich schnell bewegen kann, läßt sich diesem Ideale natürlich nur bis zu einer gewissen Grenze beikommen.

Die gesamte während der Zeit T durchgelassene Lichtmenge E ist bestimmt durch das Integral

$$E = \int_0^T I \cdot dt,$$

wobei I die im Zeitelement durchgelassene Lichtmenge oder auch die Verschlußöffnung zur Zeit t ist. Das trifft aber nur dann zu, wenn das auf den Verschluß auffallende Lichtbündel Q sich zeitlich nicht ändert und homogen ist, das heißt also

$$\frac{dQ}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dQ}{d(x, y, z)} = 0,$$

wobei allerdings die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes ausgenommen sein kann, da z. B. die Absorption in einem homogenen Mittel, in dem sich der Verschluß befindet, unsere Betrachtungen nicht stört. Ein solcher Fall soll hier nicht berücksichtigt werden, das Bestehen der beiden Differentialgleichungen also vorausgesetzt sein.

Ist ferner I_0 die größtmögliche Öffnung, die der Verschluß zuläßt, dann ist

$$A = \frac{\int_0^T I \cdot dt}{I_0}$$

die sogenannte äquivalente Belichtungszeit des Verschlusses. Es ist die Zeit, die ein idealer Verschluß offen bleiben müßte, um dieselbe Lichtmenge E durchzulassen wie der in Frage stehende ausgeführte Verschluß. Endlich nennt man noch

$$\eta = \frac{A}{T}$$

den Wirkungsgrad des Verschlusses, der im Idealfalle 1 beträgt.

Da A ein Maß für die durchgelassene und auf die Platte fallende Lichtenergie ist, so ist seine Größe wesentlich für die Durchbelichtung der Platte. Es ist also in jedem Falle ein möglichst großes A zu fordern. Andererseits ist T mitbestimmend für die Unschärfe, mit der bewegte Objektive abgebildet werden. Diese Größe ist also möglichst klein zu halten, d. h. A und T sollen möglichst nahe zusammenfallen, η fast 1 werden.

Diese Forderungen werden von vornherein um so weitgehender erfüllt, je stärker die Blende zugezogen ist, die ja stets in der Nähe der Verschlußebene liegt. Dann ist die durch die Blende bestimmte maximale Öffnung schon erreicht, ehe der Verschluß ganz offen ist, T_2 beginnt also eher und endet dementsprechend später. Des

weiteren ist bei längeren Belichtungszeiten das Verhältnis günstiger als bei kurzen; denn T_1 und T_3 überschreiten bei keinem guten Verschluß eine obere Grenze, die für die Summe beider bei etwa $^1/_{20}$ Sek. liegt. Danach ist für die langen Belichtungszeiten von $^1/_{25}$ Sek. nominell aufwärts T im wesentlichen durch das Offenhalten der Lamellen, also durch T_2 bestimmt; das Integral nähert sich immermehr dem Produkt $I_0 \cdot T$, A kommt nahe an T heran. In der Praxis ist es demzufolge nicht nötig, A und T von $^1/_{10}$ Sek. an noch zu unterscheiden. —

Die Methoden zur Ermittlung der Belichtungszeit sind zu einem großen Teile Ausführungsformen des Prinzips, einen gesetzmäßig bewegten leuchtenden Punkt zu photographieren und aus der Länge der Wegstrecke im Bild die Belichtungszeit zu ermitteln. Die Methode ist aber fehlerhaft, weil sie weder T noch A gibt, sondern einen Wert, der zwischen T und T_2 ausschließlich liegt, zufälligerweise aber A sein kann; kontrollieren läßt sich das nicht. Sollte nämlich eine T entsprechende Wegstrecke aufgezeichnet werden, so müßte bereits durch eine unendlich kleine Verschlußöffnung soviel Licht dringen, daß die Platte an der betreffenden Stelle entwickelbar würde. Da aber unsre Platten nicht unendlich empfindlich sind, sondern einen recht gut meßbaren Schwellenwert haben, wir andererseits keine unendlich starken Lichtquellen als leuchtende Punkte besitzen, so kann eben die erste Verschlußöffnung noch keinen Eindruck hinterlassen, desgleichen fehlt sicher die letzte Öffnung des Verschlusses. Das Produkt aus Öffnung und Lichtstärke $I \cdot Q$ muß aber nicht nur größer als Null sein, sondern den Schwellenwert, eine positive endliche Zahl, erreichen, das heißt, es fehlt an der Bildstrecke vorn und hinten ein meßbares, endliches Stück, die angezeigte Zeit ist also kleiner als T. Diese Erscheinung kann man bis in das andere Extrem steigern, nämlich daß die Lichtstärke so gering ist, daß erst die größte Verschlußöffnung eine dem Schwellenwert entsprechende Lichtmenge durchläßt. Dann wird nur T_2 angegeben, eine Zeit, die sicher kleiner als A ist. Fig. 1 stellt eine Wiederholung einer solchen Prüfung mit gleichförmig im Kreise bewegtem leuchtendem Punkt dar. Zur Demon-

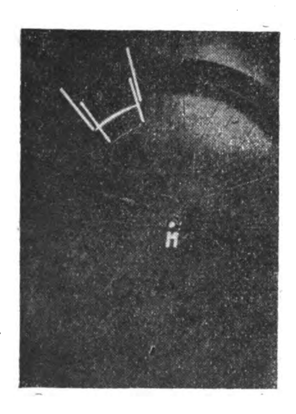


Fig. 1.

stration der eben geschilderten Tatsachen wurden zwei Lichtquellen in Gestalt zweier Glühlampen benutzt, von denen die eine mit etwas Überspannung, die andere mit Unterspannung brannte. Wie erwartet, hat die letztere eine kürzere Belichtungszeit angegeben. Anfang und Ende beider Kreisbögen sind durch einen radialen Tuschestrich auf dem Negativ hervorgehoben worden; die Differenz der beiden Winkel ist sehr deutlich zu sehen. Da die Aufnahme nur demonstrativen Charakter hat, sind Drehzahl und Geschwindigkeit nicht bestimmt worden. Das Prinzip der Photographie leuchtender Punkte ist also für kurze Belichtungszeiten nicht brauchbar, der Fehler wird aber immer kleiner, je näher T und T_2 beieinanderliegen, das heißt bei längeren Belichtungszeiten.

Für kurze Belichtungszeiten ist es aus praktischen Gründen wesentlich, T und A zu wissen. Eine Methode, die T direkt und A nach einer Integration gibt, ist die Kinematographie. Gewöhnliche Kinoaufnahmeapparate sind für diesen Zweck unbrauchbar, unterhalb der üblichen Zeitlupenfrequenz ($n = 400$ Bilder/sec) ist nichts brauchbares zu bekommen. Nutting[1]) hat bereits derartige Verschlußuntersuchungen vorgenommen und Frequenzen von etwa 1000 angewandt. Sein Instrumentarium bestand im wesentlichen aus einer Spiegeltrommel, die das durch ein Objektiv entworfene Bild des Verschlusses auf eine mit Film bespannte Trommel warf. Eine Sektorenscheibe, die mit der Spiegeltrommel gekuppelt war, gab für jedes Bild den Strahlengang während 1/30000 Sek. frei, so daß scharfe Bilder erzielt werden konnten.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein ähnlicher Weg eingeschlagen, die Spiegeltrommel wurde aber mit der Filmtrommel zwangläufig gekuppelt und die Maße so errechnet, daß das reflektierte Bild und der Film die gleiche Geschwindigkeit hatten, der optische Ausgleiah wie bei der Zeitlupe war also herbeigeführt. Die Sektorenscheibe fiel natürlich weg. Nur nebenbei sei erwähnt, daß aus Zweckmäßigkeitsgründen der Abstand von Bildmitte zu Bildmitte wie beim Normalfilm auf 19 mm festgesetzt wurde, wodurch eine Deckung der Bilder vermieden und eine kinematographische Projektion prinzipiell möglich wurde. Durch direkte Kuppelung der Filmtrommel, die 24 Bilder faßt, mit einem Elektromotor waren 1200 Bilder in der Sekunde zu bekommen. Einer weiteren Erhöhung der Frequenz stand bei geeigneten Antriebs-

[1]) Phot. Ind. 1916, S. 651.



mitteln nichts im Wege, es zeigte sich aber, daß selbst $n = 1200$ noch zu hoch war, da die zu prüfenden Verschlüsse auch nicht entfernt das leisteten, was sie angaben. —

Die Aufnahme der Verschlüsse geschah so, daß das gesammelte Lichtbündel einer Bogenlampe den linsenlosen Verschluß durchsetzte und dann durch ein Objektiv auf die Spiegeltrommel trat,

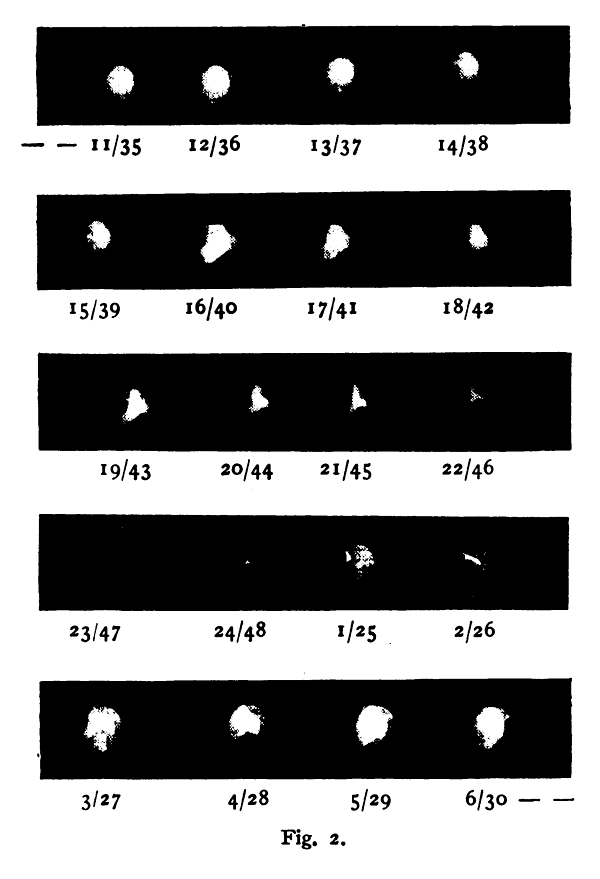


Fig. 2.

die die Bilder auf den Film warf. Mit Hilfe einer feststehenden Spaltblende vor dem Film wurde nur der scharfe Bildbereich zur Aufnahme ausgewählt. Die Frequenz wurde aus der Drehzahl einer langsamer laufenden Welle ermittelt; doch ist der mögliche Fehler bei dieser Geschwindigkeitsmessung ziemlich groß und mit $\pm 5\,^0/_0$ anzusetzen.

Als erstes Beispiel sei das Öffnungsbild des Ibsoverschlusses bei $^1/_{60}$ Sek. nominell besprochen. Fig. 2 zeigt die wesentlichsten

Phasenbilder, die mit $n = 1200$ aufgenommen wurden. Es zeigt sich, daß der Verschluß während zweier voller Trommelumdrehungen eine Öffnung aufwies, was $^1/_{25}$ Sek. entspricht. Damit ist T bereits für viele Zwecke genügend genau bestimmt. Auf der Aufnahme decken sich je zwei Bilder, aber durch den Zufall, daß der Filmring während der Aufnahme nicht ganz fest auf der Trommel saß und rutschte, ist die Reihenfolge der Bilder leicht zu erkennen, die außerdem durch die daruntergesetzten Ziffern noch deutlicher gemacht wird. Man sieht, wie sich der Verschluß während 5 Bilder öffnet, was $^1/_{240}$ Sek. entspricht, wie er vom 6. bis zum 34. Bilde offen bleibt, was $T_2 = {^1/_{41}}$ Sek. heißt, und daß T_3, die Schlußzeit, sich über 14 Bilder oder $^1/_{85}$ Sek. hinzieht.

T kann man noch genauer bestimmen, wenn die Öffnungs- und Schlußfunktion des Verschlusses wenigstens graphisch bekannt ist. Dazu und zur Ermittlung von A ist aber die Ausmessung der einzelnen Bilder erforderlich. Es wurde hierfür zunächst eine Fläche von 20×20 cm² in 400 Quadrate eingeteilt und dann im Maßstab 3 : 100 photographiert; von der Aufnahme wurde ein Diapositiv hergestellt, das also eine Fläche von 6×6 mm² in 400 Teilen aufwies. Dieser so gewonnene Maßstab wurde auf die Filmaufnahme aufgelegt und mit einer Lupe die vom Bild bedeckten Quadrate ausgezählt. Teilweise gedeckte Quadrate wurden abgeschätzt. Nun wurden die gefundenen Zahlen als Ordinaten über einer Zeitabszisse aufgetragen und somit eine Kurve erhalten, die das Arbeitsdiagramm des Verschlusses, also die Funktion $I(t)$ darstellt. Bild 3 zeigt das so erhaltene Diagramm von Bild 2. Als Ordinate ist die Zahl der gedeckten Quadrate angegeben, auf der Abszissenachse sind außer den Bildzahlen noch die T und die wahren Zeiten in Sekunden angegeben. Man erkennt auch hier, daß T_1 kurz ist, T_3 aber dagegen viel länger dauert. Der Knick in der Kurve am Anfang und Ende von T_2 bestätigt die Tatsache, daß die Lamellen weiter als bis zur größten ausgenutzten Öffnung auseinandergehen, und daß der wagerechte Teil der Kurve also durch die größte Blende bedingt ist. Diese selben Verhältnisse habe ich bei allen anderen Verschlüssen gefunden, die ich geprüft habe.

Extrapoliert man die Kurve an den Enden bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse, was bei der großen Zahl der bekannten Ordinatenwerte nicht schwer ist, dann stellt die Strecke zwischen beiden Schnittpunkten die wirkliche totale Belichtungszeit T dar, wie sie genauer kaum zu ermitteln sein dürfte. Da bei den

vorliegenden Aufnahmen die Frequenz nicht ganz genau feststand, wäre die genaue Bestimmung von T hier zwecklos und ist daher unterblieben. Bildet man nun die Summe aller Ordinatenwerte und dividiert sie durch das Produkt aus Bilderzahl und Fläche der größten Öffnung, was der zum Rechteck ergänzten Fläche aus Kurve und Abszissenachse entspricht, — in Fig. 3 gestrichelt gezeichnet —, so erhält man η, den Wirkungsgrad des Verschlusses. Hat man die Extrapolation durchgeführt, so sind natürlich die Teilstrecken vor dem ersten und nach dem letzten Bild als „Bildzahldezimalen" mitzurechnen. Durch Multiplikation mit T ist dann auch A bestimmt. So ergab sich hier für die Summe aller Ordinaten 10940, für das Produkt aus Bilderzahl und größter Öffnung

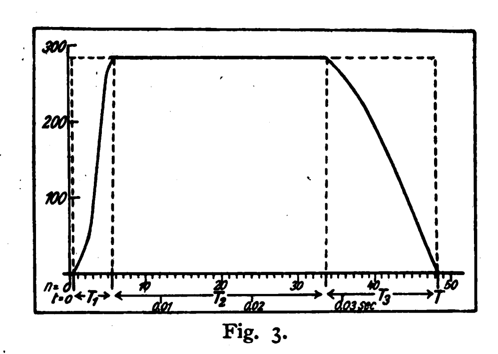


Fig. 3.

13590, so daß $\eta = 0{,}81$ und $A = {}^1/_{31}$ ermittelt wurden. Für ${}^1/_{100}$ Sek. nominell am selben Verschluß fand ich $T = {}^1/_{37}$, $\eta = 0{,}65$, $A = {}^1/_{57}$; die Abnahme von η bei kleineren Belichtungszeiten ist also gut zu sehen. Der Zweilamellenverschluß meiner Taschenkamera lieferte bei ${}^1/_{100}$ Sek. $T = {}^1/_{32}$, $\eta = 0{,}62$ und $A = {}^1/_{52}$; sein Hochfrequenzphotogramm mit $n = 600$ ist in Fig. 4 zu sehen. —

Der prinzipiellen Einfachheit und Durchsichtigkeit, mit der die Hochfrequenzkinematographie ihre Resultate liefert, steht der schwerwiegende Umstand eines ausgedehnten und nicht leicht zu beschaffenden Instrumentariums gegenüber. Ich habe deshalb eine weitere Methode wenigstens zur Ermittlung von A ausgearbeitet, die einen nicht so ausgedehnten Apparat erfordert und zudem das Ergebnis ohne Rechnung liefert.

Sie beruht darauf, daß auf einer beliebigen Platte zunächst eine Zeitskala aufgenommen wird und daneben von derselben konstant brennenden Lichtquelle ein Lichtstrahl durch den Verschluß auf die Platte fällt. An der Stelle gleicher Schwärzung kann auf

der Skala sofort die äquivalente Belichtungszeit abgelesen werden. Da es sich hier um Zeitmessungen und nicht um Intensitätsmessungen handelt, ist eine Intensitätsskala, wie sie der Graukeil sehr einfach liefert, nicht ohne weiteres brauchbar. Auch würde die Herstellung einer solchen hier die genaue Abmessung einer Zeitspanne erfordern, was praktisch dieselbe Schwierigkeit gibt.

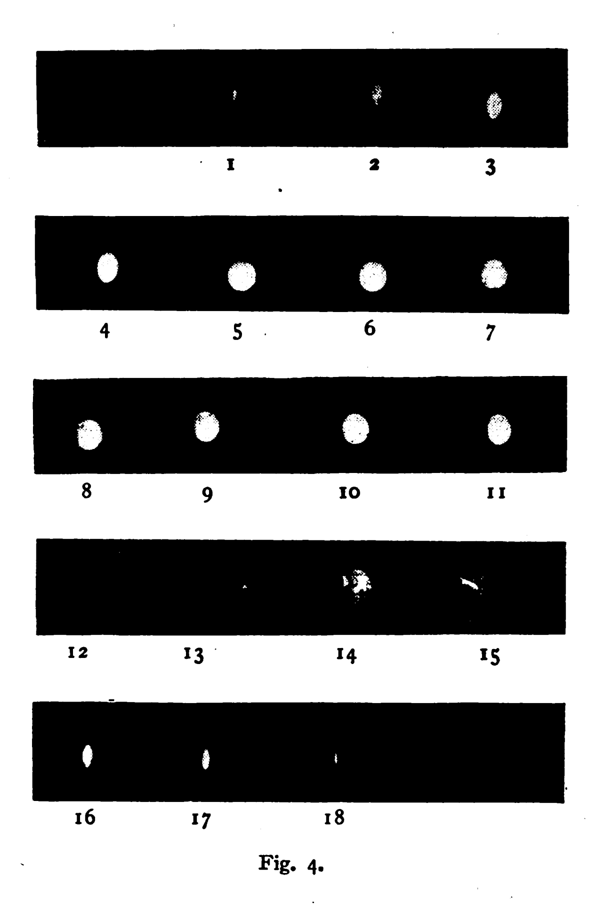


Fig. 4.

Die Herstellung der Zeitskala geschieht durch ein Fallbrett mit einer Kurvenöffnung, das den wesentlichsten Teil des in Fig. 5 wiedergegebenen Apparates darstellt, wo es mit *F* bezeichnet ist. Dieses Fallbrett bewegt sich in weiten Schienen, so daß es nach Auslösung der Sperre nur durch die Luftreibung am Fallen verhindert wird. Im Bilde ist das Brett in „aufgezogenem" Zustande gezeichnet, Schienen, Sperre und Auslösung sind der Einfachheit

halber weggelassen worden. Die Belichtungsöffnung für die Zeitskala, O_1, ist unten durch die Wagerechte G, oben durch die Kurve

$$x = -k \log t,$$
$$y = \frac{g}{2} \cdot t \cdot \left(2\sqrt{\frac{2s}{g}} + t\right)$$

begrenzt. Dabei ist k eine positive Konstante, die die Längenausdehnung der Skala bestimmt und beliebig gewählt werden kann, der Parameter t ist die jedem Skalenpunkte entsprechende Belichtungszeit in Sekunden; s stellt die Entfernung von G in der aufgezogenen Ruhelage bis zur Mitte des Schlitzes S dar, der von der Platte P einen etwa 5 mm breiten Streifen für die Skala freigibt. Es genügt, die Kurve von $t = {}^1/_{10}$ bis $t = {}^1/_{400}$ zu wählen; $s = 10$ cm hat sich bei den vorliegenden Versuchen gut bewährt. Am Anfang und am Ende der Kurve füge man mit scharfer Abgrenzung noch je eine kurze Strecke mit beliebiger, aber größerer Ordinate an, damit man die Endpunkte der Skala auf der Platte leicht findet und Zwischenwerte eintragen kann.

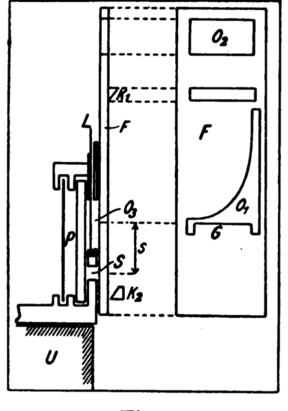


Fig. 5.

Das Gestell mit Fallbrett und Platte wird zur Benutzung auf eine Tischkante oder dergleichen, U aufgesetzt. Der zu prüfende Verschluß kommt an Stelle des Objektives an einen Projektionsapparat; dessen Lichtquelle muß der Forderung nach möglichster Konstanz genügen. In den Diapositivrahmen setzt man eine Milch-glasscheibe ein, um ein möglichst homogenes Lichtbündel zu erzielen. Ob man das Objektiv des Verschlusses herausschraubt, ist hier gleichgültig und kann von anderen Überlegungen abhängig gemacht werden. Hier wurde es getan, um in Einklang mit den oben angegebenen Versuchen zu bleiben.

Zunächst wird nun der Verschluß aut „Zeit" gestellt, geöffnet und die Auslösung des Fallbrettes bestätigt, so daß F frei fallen kann und die Belichtung der Skala stattfindet. Der Fall wird aber begrenzt durch die Keilanschläge K_1 und K_2, der letztere ist mit am Gestell befestigt. Die Keilflächen dienen dazu, F nach dem Fall fest an das Gestell anzupressen und S gegen Nebenlicht sicher

zu verschließen. In dieser unteren Stellung liegt eine zweite Öffnung O_2 des Brettes gerade über einem Fenster O_3 am Gestell, das sich über dem Schlitz S befindet und durch den Schieber L bis jetzt verschlossen war. Jetzt wird der Verschluß auf die zu prüfende Momentgeschwindigkeit gestellt, L entfernt und der Verschluß ausgelöst. Dadurch wird eine seiner äquivalenten Belichtungszeit entsprechende Menge Licht auf O_3 geworfen. Es ist natürlich dafür Sorge zu tragen, daß S und O_3 beide vom Lichtkegel gleichmäßig getroffen werden. Die Platte wird nun wie gewöhnlich entwickelt und auf hart arbeitendes Papier gedruckt.

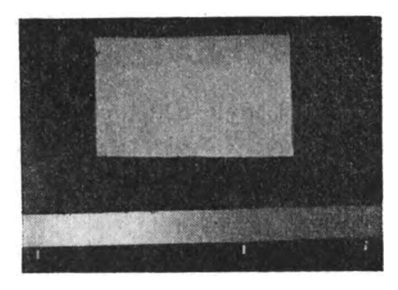


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt das derart gewonnene Photogramm des oben erwähnten Zweilamellenverschlusses. Die Zeiten $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ und $^1/_{400}$ Sek. sind durch kleine Tuschestriche auf dem Negativ hervorgehoben worden. Der Vergleich der Schwärzungen zeigt, daß die äquivalente Belichtungszeit nach dieser Methode $^1/_{54}$ Sek. beträgt, ein Wert, der mit dem oben gefundenen sehr gut übereinstimmt.

Die Prüfung des erwähnten Ibso-Verschlusses ergab bei $^1/_{50}$ Sek. $^1/_{35}$ Sek., bei $^1/_{100}$ Sek. $^1/_{55}$ Sek. äquivalenter Belichtungszeit, was mit den obigen Ergebnissen von $^1/_{31}$ und $^1/_{60}$ Sek. ebenfalls in Einklang steht.

(Eingegangen am 14. August 1923.)

Neue Bücher.

W. A. Roth und **K. Scheel,** Konstanten der Atomphysik. Herausgegeben unter besonderer Mitwirkung von E. Regener. Sonderabdruck aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1923, J. Springer.

Georg Bredig, Denkmethoden der Chemie. Leipzig, 1923, J. A. Barth.

Richard Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig 1923, L. Voss.

J. Plotnikow, Grundriß der Photochemie in elementarer Darstellung. Berlin und Leipzig 1923, W. de Gruyter.

Karl Schiller, Einführung in das Studium der veränderlichen Sterne. Leipzig 1923, J. A. Barth.

Annals of the Astrophysical Observatory of the Smithsonian Institution, Volume IV. Herausgegeben von C. G. Abbot, F. E. Fowle und L. B. Aldrich. Washington 1922.

F. Twyman, Wave length Tables for spectrum analysis. London 1923, Adam Hilger.

Revue Générale de l'Électricité. Numéro spécial, à la mémoire de André-Marie Ampère. Paris 1922.

Siegfried Boelcke, Der Lichtbildner. Eine Anleitung für Liebhaberphotographen. Stuttgart, Franckh.

Photographischer Notizkalender 1923. Halle, W. Knapp.

J. Husnik, Das Gesamtgebiet des Lichtdrucks und die Emailphotographie. Chemisch-technische Bibliothek; Band 22. Wien und Leipzig, A. Hartleben.

Arthur Korn, Bildtelegraphie. Sammlung Göschen. Band 873. Berlin und Leipzig 1923.

Hanns Günther, Mikroskopie für Jedermann. Handbücher für die praktische naturwissenschaftliche Arbeit; Band 1. Stuttgart, Franckh.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Metzger & Wittig, Leipzig.

